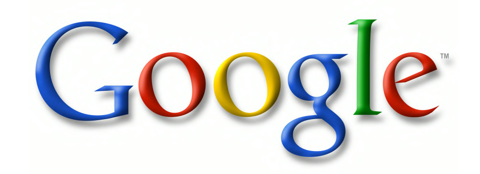


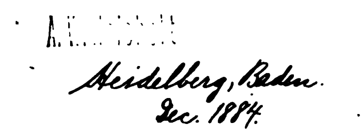



LANE MEDICAL LIBRARY STANFORD
J37 .K94 1884 STOR
Grundriss der medicinisch-chemischen Ana

GRUNDRISS

DER

MEDICINISCH-CHEMISCHEN ANALYSE.



GRUNDRISS

DER

MEDICINISCH-CHEMISCHEN ANALYSE.





GRUNDRISS

DER

MEDICINISCH-CHEMISCHEN ANALYSE

UNTER

ZUGRUNDELEGUNG DER IM CHEMISCH-PHYSIOLOGISCHEN LABORATORIUM DER K. UNIVERSITÄT WÜRZBURG GEHALTENEN MEDICINISCH-CHEMISCHEN CURSE

VON

Dr. C. FR. W. KRUKENBERG.

MIT 29 HOLZSCHNITTEN u. 1 LITH. TAFEL.

HEIDELBERG.
CARL WINTER'S UNIVERSITÄTSBUCHHANDLUNG.
1884.

Inhaltsverzeichniß.

Seite.

Inhaltsverzeichniß.

Berichtigung.

Seite 18, Z. 13 von unten lies: Halogene, statt: Haelogen.

Vorbemerkungen über die Ausführung der gebräuchlichsten chemischen Operationen.

Die qualitativen Nachweise anorganischer wie organischer Stoffe gründen sich vorwiegend auf die Hervorrufung schwer löslicher oder charakteristisch gefärbter Verbindungen bei gewöhnlicher oder bei höherer Temperatur. Während das sichere Gelingen der **Farbenreactionen** meist Erfahrungssache ist und für jeden besonderen Fall erlernt sein will, lassen sich für die Ausführung der **Fällungsmethoden** allgemeinere Gesichtspunkte aufstellen, welche bei allen praktischen Arbeiten streng zu beachten sind.

Zur Prüfung in letzterer Richtung ist es erforderlich, **eine in fester Form zur Untersuchung vorliegende Substanz** vorerst **in Lösung zu bringen,** was bei anorganischen Körpern durch eine successive Behandlung derselben mit Wasser, Salpetersäure, Salzsäure, Königswasser resp. durch Aufschließen geschieht, bei organischen Verbindungen dagegen nur durch weniger energisch wirkende Agentien (durch reines, unter Umständen auch durch schwach alkalisches oder schwach saures Wasser, durch Alkohol, Aether, Chloroform, Schwefelkohlenstoff etc.) erreicht werden kann.

Handelt es sich darum, eine weiter zu verwerthende Flüssigkeit nur von Verunreinigungen zu trennen, so filtrirt man dieselbe allemal durch ein krauses Filter, welches nicht über den Trichterrand hinauszuragen und dessen Größe sich nach der zu filtrirenden Flüssigkeitsmenge zu richten hat.

A. Für die **Fällungsnachweise** gelten folgende allgemeinen Sätze:

1. Die Menge des Zusatzmittels richtet sich nach der zu erwartenden Menge des zu fällenden Körpers. Ein großer Ueberschuß des Reagens ist ebenso wie eine unzureichende Menge desselben in der Regel unzulässig.

Man vermeidet einen Ueberschuß des Zusatzmittels deshalb, weil sich in diesem viele, auf einen zu ihrer Fällung gerade ausreichenden Reagenszusatz ausscheidende Körper wieder auflösen, und weil aus Gemischen durch einen Ueberschuß des Reagens leicht Substanzen als Verunreinigungen mit ausfallen können, von welchen der Niederschlag bei einem geeigneten Reagenszusatze frei bleiben würde.

2. Da die Unlöslichkeit der bei den Substanznachweisen dieser Art hervorgerufenen Niederschläge nur eine mehr oder weniger unvollständige ist, es sich, streng genommen, immer nur um schwer lösliche Verbindungen handelt, ist es ein weiteres Erforderniß, daß die zu prüfende Flüssigkeit nicht unnöthig verdünnt, sondern in einer geeigneten Concentration angewendet wird.

Zu verdünnte Lösungen dampft man zu diesem Zwecke ab; die dabei anzuwendende Temperatur wird bestimmt durch die Natur des Lösungsmittels und der anderweitigen Bestandtheile der Lösung. Lösungen anorganischer Stoffe kann man mit wenigen Ausnahmen über freiem Feuer oder auf dem Wasserbade abdampfen, alkoholische Flüssigkeiten pflegt man in der gleichen Weise zu concentriren, indem man aber beim Abdunsten über freiem Feuer die Flamme allseitig durch ein engmaschiges Drahtnetz absperrt. Aether, Petrolæther, Benzol und andere leicht entzündliche Flüssigkeiten dürfen nur auf warmem Wasser (bis 90° *C.*) und zwar in Localitäten, in welchen keine Flamme brennt, Schwefelkohlenstoff unter denselben Vorsichtsmaßregeln nur auf Wasser, welches höchstens bis auf 60° *C.* temperirt ist, abgedampft werden.

Eine zu starke Concentration ist in vielen Fällen gleichfalls unzweckmäßig; um diese herabzusetzen, hat man solche Verdünnungsmittel zu wählen, welche dem Substanznachweise keinen Eintrag thun.

3. Bei den Fällungsnachweisen hat man alle Verunreinigungen, welche auf die hervorzurufenden Niederschläge lösend einwirken könnten, aus den Flüssigkeiten vorerst möglichst sorgfältig zu entfernen.

4. Zum Sammeln des Niederschlages bedient man sich glatter Filter, deren zu wählende Größe sich in erster Linie nach der Menge des abzufiltrirenden Niederschlages und nicht nach dem, durch Filtration zu beseitigenden Flüssigkeitsquantum zu richten hat.

5. Alle weiter zu verwerthenden, aus unreinen Lösungen abgeschiedenen Niederschläge sind durch Auswaschen mit indifferenten Flüssigkeiten (Wasser, resp. Alkohol, Aether, Chloroform u. dgl. m.) von den verunreinigenden Stoffen auf's Sorgfältigste zu befreien.

Viele Körper, z. B. $Zn(OH)_2$ und verschiedene Eiweißsubstanzen, sind nach dem Eintrocknen, ja selbst nach längerem Liegen in feuchtem Zustande weit weniger leicht zu lösen, als wenn sie kurz nach ihrer Fällung wieder in Lösung übergeführt werden. Gilt es also einen erhaltenen Niederschlag wieder aufzulösen, so ist ein rasches Operiren dabei oft unbedingtes Erforderniß.

B. Eigenschaften, welche zum Nachweise zahlreicher Körper Verwerthung finden, sind nicht an den Lösungen derselben, sondern nur an den Stoffen in festem Zustande zu studiren.

Um die sog. **Vorprüfung auf trocknem Wege** — welche nicht nur bei einer Analyse anorganischer Körper der eigentlichen Prüfung auf Basen und Säuren (der sog. Prüfung auf nassem Wege) nothwendig vorauszugehen hat, sondern welcher auch alle organischen Körper (da nur auf diese Weise ihre qualitative Zusammensetzung festzustellen ist) unterworfen werden

müssen — ausführen zu können, bedarf es, wenn Lösungen untersucht werden sollen, eines Eindampfens derselben, bei welchem die sub A 2 namhaft gemachten Vorsichtsmaßregeln zu berücksichtigen sind. Außerdem ist es bei Flüssigkeiten, welche organische Stoffe enthalten, ein häufiges Erforderniß, durch ein umsichtiges Rühren einem eventuellen Anbrennen (besonders an den Rändern und am Boden der Flüssigkeitsschicht) vorzubeugen (vornehmlich in zuckerhaltigen Flüssigkeiten und in solchen, in welchen sich Eiweißcoagula bilden) resp. die Verdampfung der Flüssigkeit zu ermöglichen (bei zähen, schleimigen Flüssigkeiten, welche sich oberflächlich mit einer Haut bedecken wie z. B. Galle und Harn).

C. Bei den gebräuchlicheren Manipulationen bedient man sich folgender **Utensilien:**

1. Kleinere Substanzmengen fällt man in Probirröhrchen, größere in Bechergläsern.

Beim Rühren im Becherglase führt man den Glasstab, dessen Länge sich allemal der Größe des Gefäßes anzupassen hat, vorsichtig an der Wandung des Gefäßes entlang und vermeidet, jede nach dem Boden zu gerichtete ruckweise Bewegung mit demselben auszuführen; ohne Beachtung dieser Vorsichtsmaßregel ist das Glas leicht zu durchstoßen. Uebrigens bedient man sich, wenn es indifferente Flüssigkeiten im Becherglase zu mischen gilt, nicht eines Glas-, sondern eines Holzstabes und zieht auch in den Fällen, wo Letztere nicht in Anwendung gebracht werden können, unten zugeschmolzene dünnwandige Glasröhren den schweren soliden Glasstäben vor.

2. Kleinere Flüssigkeitsmengen filtrirt man in Probirröhrchen, größere in Glaskolben resp. in Bechergläsern unter Zuhülfenahme durchbrochener Uhrgläser als Trichterhalter.

3. Aufgekocht werden Flüssigkeiten in Probirgläschen, größere Quanta in Glaskolben oder Bechergläsern.

Nur auf Porzellanscherben, in Tiegeln, Probir- oder Glühröhrchen erhitzt man Substanzen direct über freier Flamme; beim Erwärmen aller sonstigen Glas- und Porzellangefäße sind dieselben durch ein untergelegtes Drahtnetz zu schützen.

Bei dem Erwärmen von Glasgefäßen über freiem Feuer hat man fernerhin, um ein Zerspringen derselben zu verhüten, auch darauf zu achten, daß die Gefäße anfangs nur durch eine kleine Flamme erwärmt werden, und daß, sobald dieselben äußerlich beschlagen, das Wasser, noch bevor es sich zu Tropfen verdichtet, mit Leinen oder Fließpapier entfernt wird.

Muß das Aufkochen möglichst rasch von Statten gehen, wie z. B. bei dem Fleischsafte, so nimmt man statt der Porzellangefäße Blechgeschirre.

4. Glühversuche werden auf einem dünnen Platinblech oder in Porzellan-, Platin- resp. Silbertiegeln angestellt.

Ag-, Sb-, Pb-, Sn-, As-, Au- und P-enthaltende Substanzen greifen Pt an und dürfen deshalb nicht in Platingeräthschaften aufgeschlossen werden.

D. Das den *Bunsen*'schen Gasbrennern entströmende Gas darf, damit die Flamme nicht zurückschlägt, erst dann angezündet werden, wenn das Brennerrohr damit ganz gefüllt ist, wenn die in dem Rohre enthaltene Luft durch das ausströmende Gas bereits vollständig verdrängt ist.

Die zum Erwärmen der Gefäße dienende *Bunsen*'sche Gasflamme darf keinen Ruß absetzen, sondern muß farblos brennen.

E. Ohren in den Platindrähten wie Ohren an den Filtern sollten stets vermieden werden.



(Finden sich die Metalle [z. B. Fe, Mn, Cu]

Zinkverbindungen.

1. KOH, NaOH u. NH_3 fällen weißes $Zn(OH)_2$, löslich im Ueberschuß und auch in NH_4Cl.
2. CO_3Na_2 fällt unter Entwicklung von wenig CO_2 weißes in überschüssigem Reagens unlösliches basisches Zinkcarbonat.
3. $S(NH_4)_2$ fällt weißes ZnS, in HCl leicht, in Essigsäure unlöslich.
4. SH_2 fällt aus essigs. Lösung weißes ZnS.
5. $FeCy_6K_4$ fällt weißes Zn_2FeCy_6.

Aluminiumverbindungen.

1. KOH u. NaOH fällen weißes $Al_2(OH)_6$, löslich im Ueberschuß; nicht durch Kochen aber durch NH_4Cl wieder fällbar.
2. $S(NH_4)_2$, nicht aber SH_2, fällt $Al_2(OH)_6$.
3. NH_3 fällt $Al_2(OH)_6$ fast unlöslich im Ueberschuß.
4. Na_2HPO_4 fällt $Al_2(PO_4)_2$, unlöslich in Essigs., löslich in Alkalien; wird durch NH_4Cl wieder als $Al_2(PO_4)_2$ gefällt.

Eisenverbindungen.

a) Oxydulverbindungen.

1. KOH, NaOH u. NH_3 fällen bei Abwesenheit von O weißes $Fe(OH)_2$ unlöslich im Ueberschuß; durch O-Aufnahme meist rasch in schwarzes Hydroxyduloxyd und braunrothes Hydroxyd übergehend.
2. $S(NH_4)_2$ fällt schwarz. FeS, lösl. in HCl.
3. $FeCy_6K_4$ erzeugt einen weißen, rasch sich bläuenden Niederschlag.
4. $Fe_2Cy_{12}K_6$ gibt *Turnbull's* Blau.

b) Oxydverbindungen.

1. KaOH, NaOH u. NH_3 fällen rothbraunes $Fe_2(OH)_6$, unlöslich im Ueberschuß.
2. SH_2 reducirt die Oxydsalze zu Oxydulsalzen unter S-Abscheidung.
3. $S(NH_4)_2$ fällt FeS neben S.
4. Natriumacetat liefert lösliches dunkelrothes Ferridacetat, das sich beim Kochen in ein unlösliches basisches Ferridacetat verwandelt.
5. $FeCy_6K_4$ gibt Berlinerblau, unlöslich in Säuren, durch NaOH braun werdend.
6. $Fe_2Cy_{12}K_6$ färbt die Lös. nur dunkler.
7. SCyK gibt blutrothe Färbung.

NB. Zum Eintreten dieser Reaction bedarf es eines gewissen Säuregrades; in Flüssigkeiten von geringer Acidität (besonders bei ausschließlicher Anwesenheit organischer Säuren) bleibt dieselbe aus.

Manganverbindungen.

1. KOH, NaOH u. NH_3 fällen weißes $Mn(OH)_2$, durch den Luftsauerstoff bald in braunes $Mn_2(OH)_6$ übergehend. $Mn(OH)_2$ in Ammonsalzen löslich, $Mn_2(OH)_6$ darin unlöslich.
2. $S(NH_4)_2$ fällt wasserhaltiges fleischfarbenes SMn, in Essigsäure wie HCl löslich. Durch viel NH_3 u. $S(NH_4)_2$ wird der Niederschlag (besonders beim Kochen) in wasserfreies grünes SMn verwandelt, das an der Luft leicht in dunkelbraunes MnO_3H_2 übergeht.
3. CyK fällt schmutzigweißes, im Ueberschuß lösliches $MnCy_2$, durch $S(NH_4)_2$ beim Kochen unter Abscheidung von SMn zersetzbar.

Chromverbindungen.

1. KOH wie NaOH fällen grünes $Cr_2(OH)_6$ löslich im Ueberschuß, durch Kochen wie durch $S(NH_4)_2$ wieder fällbar.
2. NH_3 fällt blaugraues Hydroxyd, in der Kälte davon etwas mit pfirsichrother Farbe lösend; beim Kochen scheidet sich sämmtliches Chrom aus.
3. $S(NH_4)_2$ fällt grünes $Cr_2(OH_6)$.

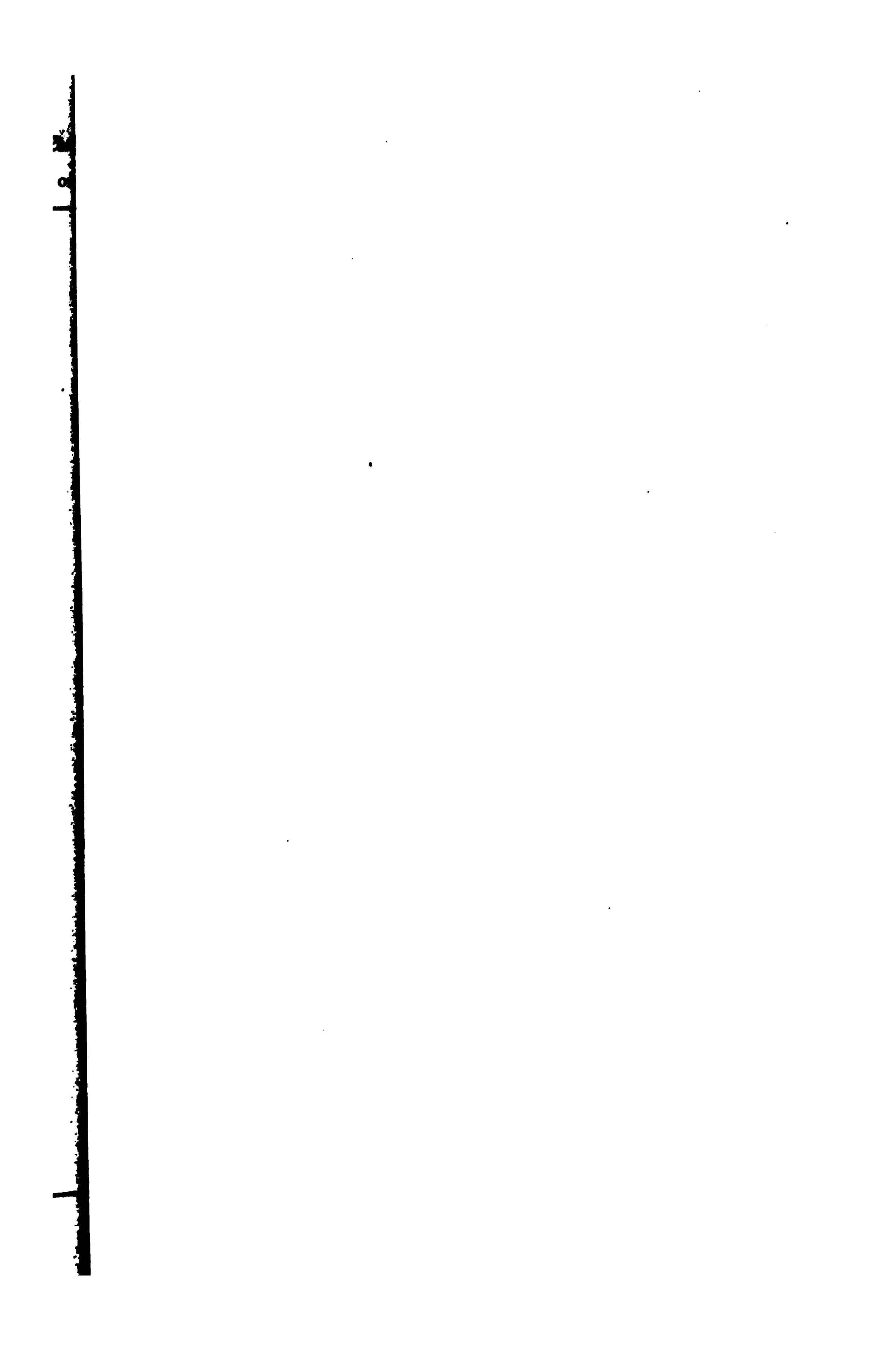
NB. Die Reactionen der Chromate sind wesentlich andere.

Kobaltverbindungen.

1. KOH wie NaOH fällen in der Kälte blaues basisches Salz, beim Kochen rosenrothes $Co(OH)_2$, löslich in Ammonsalzen.
2. $S(NH_4)_2$ fällt schwarzes SCo, unlöslich in HCl wie NO_3H, löslich in Königswasser.
3. KNO_2 fällt bei Gegenwart von freier $C_2H_4O_2$ gelbes krystallinisches $Co_2(NO_2)_6 + 6\,KNO_2$.

Nickelverbindungen.

1. KOH wie NaOH fällen hellgrünes $Ni(OH)_2$, unlöslich im Ueberschuß.
2. NH_3 fällt grünes $Ni(OH)_2$, im Ueberschuß mit blauer Farbe löslich.
3. $S(NH_4)_2$ fällt schwarzes SNi, etwas löslich im Ueberschuß mit brauner Farbe, nach geringem Essigsäurezusatz sich beim Kochen vollständig ausscheidend; schwer löslich in HCl wie NO_3H, löslich in Königswasser.



Zinkverbindungen.

($ZnCl_2$.)

1. $ZnCl_2 + 2KOH = Zn(OH)_2 + 2ClK$.
   $Zn(OH)_2 + 2KOH = Zn(OK)_2 + 2H_2O$.
   $ZnCl_2 + 2NH_3 + 2H_2O = Zn(OH)_2 + 2ClNH_4$.
2. $3ZnCl_2 + 3Na_2CO_3 + H_2O = 2CO_2 + 6ClNa + Zn_3CO_3(HO)_2O$?
3. $ZnCl_2 + 2NH_4HS = ZnS + 2ClNH_4 + SH_2$.
4. $ZnCl_2 + SH_2 = ZnS + 2HCl$.
5. $2ZnCl_2 + FeCy_6K_4 = FeCy_6Zn_2 + 4ClK$.

Aluminiumverbindungen.

($SO_4K_2 \cdot [SO_4]_3Al_2 + 24aq.$)

1. $Al_2K_2(SO_4)_4 + 6NaOH = Al_2(OH)_6 + SO_4K_2 + 3SO_4Na_2$.
   $Al_2(OH)_6 + 6NaOH = Al_2(ONa)_6 + 6H_2O$.
   $Al_2(ONa)_6 + 6ClNH_4 = Al_2(OH)_6 + 6ClNa + 6NH_3$.
2. $Al_2K_2(SO_4)_4 + 6NH_4HS + 6H_2O = Al_2(OH)_6 + SO_4K_2 + 3SO_4(NH_4)_2 + 6SH_2$.
4. $Al_2K_2(SO_4)_4 + 2PO_4Na_3 = Al_2(PO_4)_2 + SO_4K_2 + 3SO_4Na_2$.
   $Al_2(PO_4)_2 + 8NaOH = 2PO_4Na_3 + Al_2O_2(ONa)_2 + 4H_2O$.
   $2PO_4Na_3 + Al_2O_2(ONa)_2 + 8ClNH_4 = Al_2(PO_4)_2 + 8ClNa + 8NH_3 + 4H_2O$.

Eisenverbindungen.

a) Oxydulverbindungen.

($FeSO_4 + 7aq.$)

3. $SO_4Fe + FeCy_6K_4 = (FeCy_6)FeK_2 + SO_4K_2$.
   $2SO_4Fe + FeCy_6K_4 = (FeCy_6)Fe_2 + 2SO_4K_2$.
4. $3SO_4Fe + Fe_2Cy_{12}K_6 = (Fe_2Cy_{12})Fe_3 + 3SO_4K_2$.

b) Oxydverbindungen.

(Fe_2Cl_6.)

2. $Fe_2Cl_6 + SH_2 = 2FeCl_2 + 2HCl + S$.
3. $Fe_2Cl_6 + 3(NH_4)_2S = 2FeS + S + 6ClNH_4$.
4. $Fe_2Cl_6 + 6C_2H_3O_2Na = 6ClNa + Fe_2(C_2H_3O_2)_6$.
   $Fe_2(C_2H_3O_2)_6 + 4H_2O = Fe_2\left\{\begin{matrix}(OH)_4\\(C_2H_3O_2)_2\end{matrix}\right. + 4C_2H_4O_2$.
5. $2Fe_2Cl_6 + 3FeCy_6K_4 = (FeCy_6)_3 \cdot (Fe_2)_2 + 12ClK$.
6. $Fe_2Cl_6 + Fe_2Cy_{12}K_6 = 6ClK + Fe_2Cy_{12}Fe_2$?
7. $Fe_2Cl_6 + 6SCyK = (SCy)_6Fe_2 + 6ClK$.

Manganverbindungen.

($MnCl_2$.)

1. $MnCl_2 + 2KOH = Mn(OH)_2 + 2ClK$.
   $Mn(OH)_2 + 4ClNH_4 = MnCl_2 \cdot 2ClNH_4 + 2H_2O + 2NH_3$.
2. $2(MnCl_2 \cdot 2ClNH_4) + 4NH_3 + 5H_2O + O = Mn_2(OH)_6 + 8ClNH_4$.

Chromverbindungen.

(Cr_2Cl_6.)

1. $Cr_2(OH)_6 + 2KOH = Cr_2O_2(OK)_2 + 4H_2O$.
   $Cr_2O_2(OK)_2 + 4H_2O = Cr_2(OH)_6 + 2NaOH$.

Kobaltverbindungen.

($Co[NO_3]_2 + 6aq.$)

1. $Co(NO_3)_2 + 2NaOH = Co(OH)_2 + 2NO_3Na$.
   $3Co(NO_3)_2 + 5NH_3 + 5H_2O = Co_3(NO_3)(OH)_5 + 5NO_3NH_4$.
2. $3CoS + 6HCl + 2NO_3H = 3CoCl_2 + 3S + 2NO + 4H_2O$.
3. $2Co(NO_3)_2 + 14NO_2K + 4C_2H_4O_2 = Co_2K_6(NO_2)_{12} + 4NO_3K + 2NO + 4C_2H_3O_2K + 2H_2O$.

Nickelverbindungen.

($NiSO_4 + 7aq.$)

3. $NiSO_4 + S(NH_4)_2 = NiS + SO_4(NH_4)_2$.

Silberverbindungen.

($AgNO_3$.)

1. $Ag_2O + 2NH_3 + H_2O = Ag_2\left\langle\begin{matrix}NH_3OH\\NH_3OH\end{matrix}\right.$.
3. $Ag_2Cl_2 + 2NH_3 = Ag_2\left\langle\begin{matrix}NH_3Cl\\NH_3Cl\end{matrix}\right.$.
   $Ag_2(NH_3)_2Cl_2 + 2NO_3H = 2NO_3NH_4 + Ag_2Cl_2$.

Bleiverbindungen.

($Pb[NO_3]_2$.)

1. $Pb(NO_3)_2 + 2NaOH = Pb(OH)_2 + 2NO_3Na$.
   $Pb(NO_3)_2 + 4NaOH = Pb(ONa)_2 + 2NO_3Na + 2H_2O$.
2. $2Pb(NO_3)_2 + 3NH_3 + 3H_2O = Pb_2NO_3(OH)_3 + 3NO_3NH_4$.
3. $2PbCl_2 + SH_2 = Pb_2SCl_2 + 2HCl$.
   $Pb_2SCl_2 + SH_2 = 2PbS + 2HCl$.
5. $Pb(NO_3)_2 + SO_4H_2 = SO_4Pb + 2NO_3H$.
6. $2Pb(NO_3)_2 + Cr_2O_7K_2 + H_2O = 2CrO_4Pb + 2NO_3Ka + 2NO_3H$.

Quecksilberverbindungen.

a) Oxydulsalze.

($Hg_2[NO_3]_2 + 2aq.$)

1. $Hg_2(NO_3)_2 + 2KOH = Hg_2O + H_2O + 2NO_3K$.
2. $Hg_2(NO_3)_2 + 2NH_3 = NO_3NH_2Hg_2 + NO_3NH_4$.
4. $Hg_2Cl_2 + 2NH_3 = NH_2Hg_2Cl + ClNH_4$.

b) Oxydsalze.

($HgCl_2$.)

2. $HgCl_2 + 2NH_3 = NH_2HgCl + ClNH_4$.
3. $3HgCl_2 + 2SH_2 = Hg_3S_2Cl_2 + 4HCl$.
   $Hg_3S_2Cl_2 + SH_2 = 3HgS + 2HCl$.
   $3HgS + 6HCl + 2NO_3H = 3HgCl_2 + 2NO + 4H_2O + 3S$.
4. $2HgCl_2 + SnCl_2 = Hg_2Cl_2 + SnCl_4$.
   $HgCl_2 + SnCl_2 = Hg + SnCl_4$.

Cadmiumverbindungen.

($CdCl_2$.)

4. $CdCl_2 + 2CyK = CdCy_2 + 2ClK$.
   $CdCy_2 + 2CyK = CdK_2Cy_4$.

Kupferverbindungen.

$(CuSO_4 + 5\,aq.)$

1. $Cu(OH)_2 - H_2O = CuO.$
2. $CuSO_4 + 4\,NH_3 = Cu(NH_3)_4SO_4.$
4. $CuSO_4 + 2\,CyK = CuCy_2 + SO_4K_2.$

$2\,CuCy_2 + 2\,CyK = \begin{matrix} Cu-Cy_2-K \\ | \\ Cu-Cy_2-K \end{matrix} + 2\,Cy.$

5. $2\,CuSO_4 + FeCy_6K_4 = FeCy_6Cu_2 + 2\,SO_4K_2.$

$3\,Cu_2SO_4 + Fe_2Cy_{12}K_6 = Fe_2Cy_{12}Cu_6 + 3\,SO_4K_2.$

$3\,CuSO_4 + Fe_2Cy_{12}K_6 = Fe_2Cy_{12}Cu_3 + 3\,SO_4K_2.$

Wismuthverbindungen.

$(Bi[NO_3]_3 + 9\,aq.)$

1. $Bi(NO_3)_3 + 3\,KOH = BiO(OH) + H_2O + 3\,NO_3K.$
2. $2\,Bi(NO_3)_3 + 3\,SH_2 = Bi_2S_3 + 6\,NO_3H.$
3. $Bi(NO_3)_3 + H_2O = BiO \cdot NO_3 + 2\,NO_3H.$

$2Bi(NO_3)_3 + 3H_2O = Bi_2O_2 \langle {OH \atop NO_3} + 5NO_3H.$

4. $2Bi(NO_3)_3 + Cr_2O_7K_2 + 2H_2O = Bi_2O(CrO_4)_2 + 2\,NO_3K + 4\,NO_3H.$

Zinnverbindungen.

a) Oxydulsalze.

$(SnCl_2.)$

1. $Sn(OH)_2 + 2\,KOH = Sn(OK)_2 + 2\,H_2O.$

$Sn(OH)_2 - H_2O = SnO.$

3. $SnS + S_2(NH_4)_2 = SnS_3(NH_4)_2.$

$SnS_3(NH_4)_2 + 2\,HCl = SnS_2 + 2\,ClNH_4 + SH_2.$

b) Oxydsalze.

$(SnCl_4.)$

1. $SnO(OH)_2 + 2\,KOH = SnO(OK)_2 + 2H_2O.$
2. $SnS_2 + S_2(NH_4)_2 = SnS_3(NH_4)_2 + S.$
3. $SnCl_4 + 4\,Na_2SO_4 + 4\,H_2O = Sn(OH)_4\ 4\,ClNa + 4\,SO_4HNa.$

$SnCl_4 + 4\,NH_4NO_3 + 4\,H_2O = Sn(OH)_4 + 4\,ClNH_4 + 4\,NO_3H.$

4. $SnCl_4 + 2\,Zn = 2\,ZnCl_2 + Sn.$

Antimonverbindungen.

$(SbCl_3$ u. $SbCl_5.)$

1. $Sb_2S_3 + 3\,S(NH_4)_2 = 2\,SbS_3(NH_4)_3.$

$2\,Sb_2S_5 + 6\,S(NH_4)_2 = 4\,SbS_4(NH_4)_3.$

$2\,SbS_3(NH_4)_3 + 6\,HCl = Sb_2S_3 + 6\,ClNH_4 + 3\,SH_2.$

$2\,SbS_4(NH_4)_3 + 6\,HCl = Sb_2S_5 + 6\,ClNH_4 + 3\,SH_2.$

2. $2\,SbCl_3 + 3\,Zn = 3\,ZnCl_2 + 2\,Sb.$
3. $2\,SbCl_3 + 3\,Zn + 6\,H = 2\,SbH_3 + 3\,ZnCl_2.$

$2\,SbH_3 + 6\,O = Sb_2O_3 + 3\,H_2O.$

$2\,SbH_3 + 3\,O = 2\,Sb + 3\,H_2O.$

Arsenverbindungen.

a) Arsenite.

1. $As_2S_3 + 3\,S(NH_4)_2 = 2\,AsS_3(NH_4)_3.$

$As_2S_3 + 3\,S_2(NH_4)_2 = 2\,AsS_4(NH_4)_3 + S.$

$2\,AsS_4(NH_4)_3 + 6\,HCl = As_2S_5 + 6\,ClNH_4 + 3\,SH_2.$

$As_2S_3 + 3\,(NH_4)_2CO_3 = AsS_3(NH_4)_3 + AsO_3(NH_4)_3 + 3\,CO_2.$

$AsS_3(NH_4)_3 + AsO_3(NH_4)_3 + 6\,HCl = As_2S_3 + 6\,ClNH_4 + 3\,H_2O.$

$4\,As_2S_5 + 12\,CO_3(NH_4)_2 = 5\,AsS_4(NH_4)_3 + 3\,AsO_4(NH_4)_3 + 12\,CO_2.$

$5\,AsS_4(NH_4)_3 + 3\,AsO_4(NH_4)_3 + 24\,HCl = 4\,As_2S_5 + 24\,ClNH_4 + 12\,H_2O.$

2. $As_2O_3 + 6\,NO_3Ag + 6\,NH_3 + 3\,H_2O = 2\,AsO_3Ag_3 + 6\,NO_3NH_4.$

$2\,AsO_3Ag_3 + 6\,NO_3H = As_2O_3 + 6\,NO_3Ag + 3\,H_2O.$

$2\,AsO_3Ag_3 + 12\,NH_3 + 6\,H_2O = 2\,AsO_3(NH_4)_3 + 3\,Ag_2(NH_3)_2(OH)_2.$

3. $2\,AsH_3 + 3\,O = As_2 + 3\,H_2O.$

b) Arseniate.

1. $As_2O_5 + 2\,H_2S = As_2S_3 + 2\,H_2O + 2\,S.$

$As_2O_3 + 3\,SH_2 = As_2S_3 + 3\,H_2O.$

2. $AsO_4H_3 + 3\,NO_3Ag + 3\,NH_3 = AsO_4Ag_3 + 3\,NH_4NO_3.$
3. $AsO_4H_3 + SO_4Mg + 3\,NH_3 = AsO_4MgNH_4 + SO_4(NH_4)_2.$
4. $AsO_4H_3 + 10\,NH_4HMoO_4 + 7\,NO_3H = AsO_4(NH_4)_3,\ 10\,MoO_3? + 7\,NO_3NH_4 + 10\,H_2O.$

Magnesiumverbindungen.

$(MgSO_4 + 7\,aq.)$

1. $2MgSO_4 + 2\,NH_3 + 2\,H_2O = Mg(OH)_2 + Mg(SO_4)_2(NH_4)_2.$

$Mg(OH)_2 + 4\,ClNH_4 = MgCl_2 \cdot 2\,ClNH_4 + 2\,NH_3 + H_2O.$

2. $5\,MgSO_4 + 5CO_3Na_2 + 5\,H_2O = Mg_5(CO_3)_4(HO)_2, 4H_2O + 2SO_4Na_2 + CO_2.$
3. $MgSO_4 + PO_4HNa_2 + NH_3 + 6\,H_2O = Mg(NH_4)PO_4,\ 6\,H_2O + SO_4Na_2.$

$2\,Mg(NH_4)PO_4,\ 6\,H_2O = Mg_2P_2O_7 + 2\,NH_3 + 13\,H_2O.$

Natriumverbindungen.

$(NaCl.)$

1. $2\,NaCl + Sb_2O_7H_2K_2 = Sb_2O_7H_2Na_2 + 2ClK.$

Kaliumverbindungen.

$(KNO_3.)$

1. $4\,KNO_3 + 3\,PtCl_4 = 2\,K_2PtCl_6 + (NO_3)_4Pt.$
2. $KNO_3 + C_4H_6O_6 = KHC_4H_4O_6 + NO_3H.$

Ammoniumverbindungen.

$(NH_4Cl.)$

1. $NH_4Cl + NaOH = ClNa + NH_3 + H_2O.$
2. $2\,NH_4Cl + PtCl_4 = PtCl_4 \cdot 2\,NH_4Cl.$
3. $NH_4Cl + 2(HgJ_2 \cdot 2\,JK) + 4\,KOH = NH_2 \cdot Hg \cdot O \cdot HgJ + 7\,JK + ClK + 3\,H_2O.$

SO_4H_2.

1. $BaCl_2$ fällt weißes SO_4Ba, unlöslich in Säuren.
2. $Pb(C_2H_3O_2)_2$ fällt weißes SO_4Pb, sehr schwer löslich in Säuren, löslich in KOH wie in basisch-weinsaurem Ammon.

$S_2O_3H_2$.

1. SO_4H_2 entwickelt aus Hyposulfiten SO_2, welche Kaliumjodatstärkepapier vorübergehend blau färbt.
2. $BaCl_2$ fällt S_2O_3Ba, löslich in viel Wasser.
3. $Pb(C_2H_3O_2)_2$ fällt weißes PbS_2O_3.
4. NO_3Ag fällt $S_2O_3Ag_2$ im Ueberschuß von Hyposulfit löslich; der anfangs weiße Niederschlag wird sofort gelb, dann braun und verwandelt sich schließlich in schwarzes Ag_2S.

PO_4H_3.

1. $BaCl_2$ fällt aus neutralen Lösungen weißes $(PO_4)_2Ba_3$, löslich in NO_3H.
2. $Pb(C_2H_3O_2)_2$ fällt weißes $(PO_4)_2Pb_3$, löslich in NO_3H.
3. NO_3Ag fällt gelbes PO_4Ag_3, löslich in NH_3 wie in NO_3H.
4. Magnesiamischung fällt weißes krystallinisches $PO_4MgNH_4 + 6$ aq.
5. Ammoniummolybdanat mit viel NO_3H fällt gelbes $(NH_4)_3PO_4 \cdot (MoO_3)_{10}$. Erwärmen beschleunigt die Reaction.

PO_3H.

1. Ammoniummolybdanat wie Magnesiamischung geben direct keine Reaction; nach dem Eindampfen mit NO_3H die der PO_4H_3.
2. NO_3Ag gibt weißes PO_3Ag; beim Kochen metall. Ag.
3. $HgCl_2$ gibt beim Kochen Hg_2Cl_2.
4. Nur PO_3H coagulirt Eiweiß.

CO_2.

1. Stärkere Säuren entwickeln aus Carbonaten CO_2, welche Barytwasser trübt.
2. $BaCl_2$ fällt in HCl lösliches $BaCO_3$.
3. NO_3Ag fällt weißes, bald gelblich werdendes CO_3Ag_2, in NH_3 löslich.

BO_3H_3 und BO_2H.

1. $BaCl_2$ wie $Pb(C_2H_3O_2)_2$ geben weiße, in NO_3H lösliche Niederschläge.
2. NO_3Ag gibt mit Neutralsalzen weißes $(BO_2)_2Ag_2 \cdot H_2O$, mit sauren Boraten weißes $B_8O_{15}Ag_6$; beide Niederschläge lösen sich in NO_3H und zersetzen sich beim Kochen allmählich unter Abscheidung von braunem Ag_2O.
3. Borate färben auf HCl-Zusatz Curcumapapier rothbraun, fixe Alkalien verändern die braune Farbe in blauschwarz.

CrO_4H_2.

1. $BaCl_2$ wie $Pb(C_2H_3O_2)_2$ geben gelbe, in NO_3H lösliche, in $C_2H_4O_2$ unlösliche Niederschläge.
2. NO_3Ag fällt rothes CrO_4Ag_2, in NO_3H wie in NH_3 löslich.
3. SH_2 reducirt unter S-Abscheidung zu Cr_2O_3.
4. C_2H_6O + HCl reduciren ebenfalls zu Cr_2O_3; HCl allein liefert unter Cl-Entwicklung Cr_2Cl_6.

ClH.

1. NO_3Ag fällt Ag_2Cl_2 (cf. Basen-Tabelle).
2. Chloride mit $Cr_2O_7K_2$ und conc. SO_4H_2 destillirt, entwick. dunkelrothes CrO_2Cl_2.

BrH.

1. NO_3Ag fällt gelbliches Ag_2Br_2, unlöslich in verdünnter NO_3H, schwer löslich in verdünntem NH_3, löslich in CyK wie in $S_2O_3Na_2$.
2. Cl-Wasser scheidet Br ab, welches sich in CS_2 wie in Chloroform mit brauner Farbe löst; überschüssiges Cl entfärbt die Lösung unter Bildung von BrO_3H.

JH.

1. NO_3Ag fällt gelbes Ag_2J_2, unlöslich in NO_3H wie in NH_3, löslich in CyK und in $S_2O_3Na_2$.
2. Durch Cl abgeschiedenes J löst sich in CS_2 und Chloroform mit violetter Farbe; bei Ueberschuß von Cl oxydirt sich das J zu JO_3H.

CyH.

1. NO_3Ag fällt weißes Ag_2Cy_2, unlöslich in NO_3H, löslich in NH_3, CyK und in $S_2O_3Na_2$.
2. Die alkalische Lösung gibt nach längerem Kochen mit Fe_2O_3-haltiger SO_4Fe-Lösung auf Zusatz von HCl Berlinerblau.
3. Mit $S_2(NH_4)_2$ längere Zeit erwärmt, entsteht auf Zusatz von HCl und Fe_2Cl_6 eine blutrothe Färbung durch $Fe_2(SCy)_6$.

NO_2H.

1. SO_4H_2 entwickelt aus Nitriten schon in der Kälte braunrothe Dämpfe von NO_2.
2. NO_3Ag gibt weißes, in viel Wasser lösliches NO_2Ag.
3. Mit $SO_4Fe + SO_4H_2$ entsteht Braunfärbung.
4. Mit JK-Stärke + verd. SO_4H_2 entsteht Blaufärbung.
5. Indigolösung wird bei Anwesenheit von SO_4H_2 entfärbt.

NO_3H.

1. SO_4H_2 entwickelt aus Nitraten erst in der Wärme NO_2.
2. $SO_4Fe + SO_4H_2$ geben Braunfärbung.
3. Nitrate geben erst auf Zusatz von Zn mit JK-Stärke u. SO_4H_2 Blaufärbung.
4. Bei Anwesenheit von SO_4H_2 wird Indigolösung entfärbt.

$3\,C_{16}H_{10}N_2O_2 + 4\,NO_3H = 6\,C_8H_5NO_2$ (Isatin) $+ 4\,NO + 2\,H_2O$.

ClOH.

1. Hypochlorite entwickeln mit Säuren Cl.
2. $Pb(C_2H_3O_2)_2$ gibt $PbCl_2$, das sich allmälig in braunes PbO_2 umwandelt; SO_4Mn liefert in analoger Weise braunes MnO_3H_2.

ClO_3H.

1. Conc. SO_4H_2 entwickelt aus Chloraten gelbe, beim Erhitzen explodirbare Dämpfe von Cl_2O_4.
2. Beim Erwärmen mit HCl wird Cl und Cl_2O_4 in Freiheit gesetzt.

$C_2H_4O_2$.

1. Fe_2Cl_6 färbt neutrale Acetatlösungen roth, beim Kochen scheidet sich braunes basisches Salz $\left(Fe_2\left\{\begin{matrix}(OH)_4\\(C_2H_3O_2)_2\end{matrix}\right.\right)$ aus.
2. Beim Erwärmen mit SO_4H_2 u. C_2H_6O entwickelt sich der charakteristische Geruch von Essigæther.
3. Trockene Acetate mit As_2O_3 erhitzt liefern Kakodyloxyd.

$C_2H_2O_4$.

1. $CaCl_2$ fällt C_2O_4Ca, löslich in Mineralsäuren, unlöslich in $C_2H_4O_2$.
2. $Pb(C_2H_3O_2)_2$ wie NO_3Ag geben weiße Niederschläge, löslich in NO_3H, letzterer auch in NH_3.
3. Conc. SO_4H_2 zerlegt die Oxalate in CO_2, CO und H_2O.

$C_4H_6O_4$.

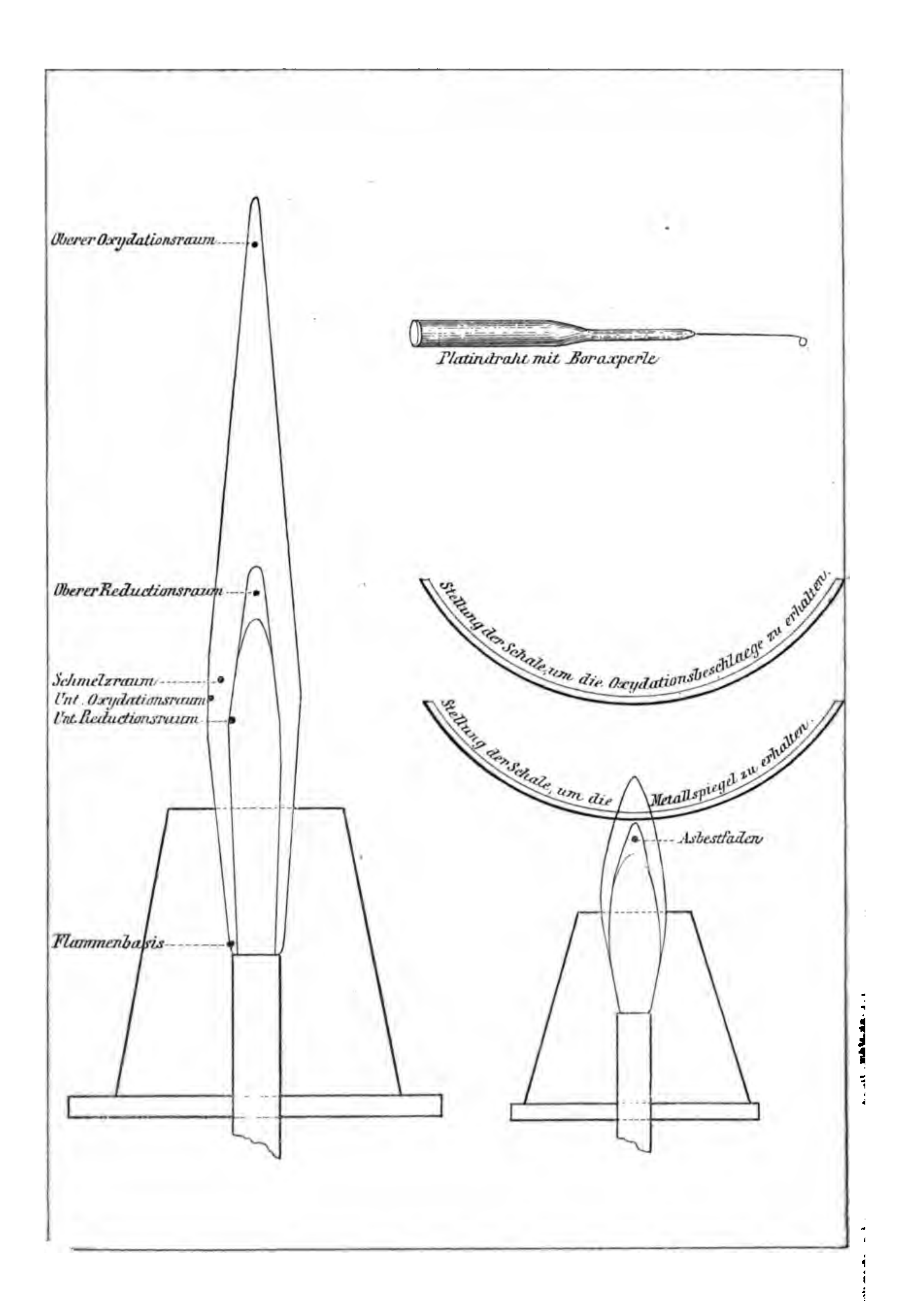
1. $CaCl_2$ fällt aus neutralen Succinaten erst auf C_2H_6O-Zusatz gelatinöses $C_4H_4O_4Ca$, in $ClNH_4$ leicht löslich.
2. Fe_2Cl_6 bewirkt in neutralen Lösungen voluminöse Fällung von bräunlichem $(C_4H_4O_4)_3Fe_2$, löslich in Mineralsäuren; NH_3 verwandelt den Niederschlag in ein basisches Salz.
3. $Pb(C_2H_3O_2)_2$ gibt weiße amorphe Fällung, anfangs sich in überschüssiger $C_4H_6O_4$ resp. überschüssigem Pb-Salze lösend, später sich als $C_4H_4O_4Pb$ krystallinisch ausscheidend; unlöslich in H_2O wie in $C_2H_4O_2$, löslich in NO_3H, durch NH_3 basisch werdend.

$C_4H_6O_6$.

1. NO_3Ag fällt aus neutraler Lösung $C_4H_4O_6Ag_2$, welches beim Kochen unter Ag-Abscheidung zersetzt wird.
2. Beim Erhitzen entwickelt sich Caramel-Geruch und es tritt Verkohlung ein.
3. $CaCl_2$ fällt $C_4O_6H_4Ca$, löslich in Säuren wie in KOH. Beim Kochen wird die Kalilösung gallertig.

$C_7H_6O_2$.

1. Fe_2Cl_6 fällt fleischfarbenes, in HCl unter Abscheidung des größten Theiles der $C_7H_6O_2$ lösliches $(C_7H_5O_2)_6Fe_2$.
2. $Pb(C_2H_3O_2)_2$ gibt mit den neutralen Alkalisalzen flockige, in überschüssigem Bleisalz lösliche Niederschläge.
3. $BaCl_2$, $C_2H_6O + ClNH_4$ geben keinen Niederschlag.


Oberer Oxydationsraum
Platindraht mit Boraxperle
Oberer Reductionsraum
Schmelzraum
Unt. Oxydationsraum
Unt. Reductionsraum
Stellung der Schale, um die Oxydationsbeschlaege zu erhalten.
Stellung der Schale, um die Metallspiegel zu erhalten.
Asbestfaden
Flammenbasis

Obere

Schm
Unt.
Unt.L

Fla

Methoden der Aufschließung.

Manche Verbindungen lassen sich durch H_2O, NO_3H, HCl und Königswasser nicht direct in Lösung bringen; es müssen dieselben vorerst in Base und Säure zerlegt und so neue Verbindungen geschaffen werden, welche in H_2O oder Säuren löslich sind.

Die Art des Aufschließens ist für verschiedene Körper eine verschiedene. Man orientirt sich deshalb zuerst durch eine Vorprüfung über die Natur des Körpers und benutzt alsdann zu seiner Lösbarmachung eine oder die andere der folgenden Methoden:

1. Schwer verbrennliche organische Substanzen, deren Mineralbestandtheile bestimmt werden sollen, sind durch Glühen entweder mit einer ausreichenden Menge von NO_3K oder mit CuO einzuäschern.

2. SiO_2 und Silicate, Al_2O_3 und Aluminate, die Sulfate von Sr und Ba werden als feines Pulver mit der vierfachen Gewichtsmenge calcinirter Soda bis zum ruhigen Fließen der Masse im Gebläsefeuer geglüht.

NB. Im Platintiegel darf die Schmelze nur dann ausgeführt werden, wenn dieselbe keine Substanz enthält, welche Pt angreifen könnte.

Nach dem Erkalten wird die Schmelze mit Wasser und, falls eine Probe des wässrigen Auszuges durch Ammoniumcarbonat gefällt wird, noch mit einer geeigneten Menge von Ammoniumcarbonat gekocht und filtrirt. Im Filtrate befinden sich die Säuren (excl. SiO_2); der Rückstand enthält neben SiO_2 die Basen als Carbonate, welche in HCl löslich sind.

3. SO_4Ca und SO_4Pb werden durch Kochen mit Sodalösung leicht in Carbonate verwandelt.

4. Cl_2Ag_2, Br_2Ag_2 und J_2Ag_2 werden durch Zn und verdünnte SO_4H_2 zersetzt; hierbei scheidet sich Ag ab, das in verdünnter NO_3H gelöst wird, während die zugehörige Säure in Lösung geht.

5. Cy_2Hg schließt man, um die Cyanreactionen zu erhalten, mit SH_2 auf.

6. Die löslichen Doppelcyanüre werden, wenn sie auf Basen geprüft werden sollen, in einem Porzellantiegel mit conc. SO_4H_2 abgeraucht, und der Rückstand wird alsdann in conc. HCl gelöst.

7. Unlöslich gewordene Zinnsäure wird durch Schmelzen mit Kali in einer Silberschale und Lösen der Masse in H_2O aufgeschlossen.

NB. Auf flüchtige Körper, deren Anwesenheit sich aus der Vorprüfung zu ergeben hat, können die Substanzen nach ihrer Aufschließung selbstverständlich nicht mehr untersucht werden.

Ermittelung der Metalloxyde auf nassem Wege.

Trennung durch Gruppenreagentien.

I oder HCl-Gruppe.

HCl fällt aus der wässrigen oder salpetersauren Lösung:

Ag_2Cl_2 = käsig
Hg_2Cl_2 = feinkörnig
$PbCl_2$ = krystallinisch (bei Anwesenheit größerer Bleimengen)
} weiß.

II oder SH_2-Gruppe.

SH_2 fällt aus dem erwärmten sauren Filtrate der vorigen Gruppe:

in $S_2(NH_4)_2$ unlöslich:
- HgS, PbS, CuS schwarz
- BiS = schwarzbraun
- CdS = gelb

in $S_2(NH_4)_2$ löslich:
- As_2S_3 = gelb
- Sb_2S_3, Sb_2S_5 orangeroth
- SnS = braun
- SnS_2 = gelb

III oder NH_3-Gruppe.

Aus dem erwärmten Filtrate der vorigen Gruppe, welches durch Kochen von SH_2 vollkommen befreit wurde, fallen (bei Gegenwart von $ClNH_4$) auf Zusatz von NH_3 als:

a) Oxydhydrate:
$Fe_2(OH)_6$ = braun
$Al_2(OH)_6$ = weiß
$Cr_2(OH)_6$ = schmutzig grün
(bei Anwesenheit von Fe auch etwas MnO_2H_2).

b) Phosphate (weiß):
Ca, Sr, Ba, Mg, Fe und Al.

c) Oxalate (weiß):
Ca, Sr und Ba.

IV oder $S(NH_4)_2$-Gruppe.

Aus dem ammoniakalischen Filtrate der vorhergehenden Gruppe werden durch $S(NH_4)_2$ niedergeschlagen:

MnS = fleischfarben
ZnS = weiß
NiS, CoS = schwarz.

V oder Ammoniumcarbonat-Gruppe.

Ammoniumsesquicarbonat ($CO_3[NH_4]_2 \cdot 2[CO_3NH_4H]$) fällt beim Kochen aus dem, durch Erwärmen von $S(NH_4)_2$ befreiten Filtrate:

$CaCO_3$, $SrCO_3$, $BaCO_3$ = weiß.

VI oder PO_4HNa_2-Gruppe.

PO_4HNa_2 fällt aus dem $ClNH_4$-haltigen Filtrate von Gruppe III:

PO_4NH_4Mg weiß, krystallinisch.

VII oder Gruppe der Alkalien.

Die Stoffe dieser Gruppe wurden durch die vorstehenden Reagentien nicht gefällt:

K, Na, Li werden an der Flammenfärbung, an ihrem Spectralverhalten und durch die erwähnten Fällungsmethoden erkannt.

Auf NH_3 ist die ursprüngliche Substanz zu prüfen.

Trennung der Stoffe aus Gruppe I.

Die schwach salpetersaure Lösung wird mit HCl versetzt. Es fallen aus: Ag_2Cl_2, Hg_2Cl_2 und $PbCl_2$.

Man kocht solange mit Wasser, als sich die entstandene Menge des Niederschlages nicht mehr vermindert und filtrirt heiß:

Ungelöst bleiben: Ag_2Cl_2 und Hg_2Cl_2. Man behandelt auf dem Filter mit NH_3:		**Gelöst** wird $PbCl_2$:
In **Lösung** geht: Ag_2Cl_2. NO_3H fällt Ag_2Cl_2 wieder aus.	**Ungelöst** bleibt: schwarzes Hg_2NH_2Cl.	Beim Erkalten scheidet sich $PbCl_2$ in langen prismatischen Krystallen aus. Die Lösung gibt mit $Cr_2O_7K_2$ gelbes $PbCrO_4$ und mit SO_4H_2 weißes, unlösliches SO_4Pb.
Ag.	**Hg_2.**	**Pb.**

Trennung der Stoffe aus Gruppe II.

In die auf etwa 50° C. erwärmte Flüssigkeit wird solange SH_2 geleitet, bis der SH_2-Geruch beim Schütteln nicht mehr verschwindet.

Der entstandene Niederschlag wird mit NH_3 und $S_2(NH_4)_2$ gelinde erwärmt, die Lösung abfiltrirt und diese Operation so oft wiederholt, als sich von dem Niederschlage noch etwas löst.

<table>
<tr><td colspan="5">Ungelöst bleiben: HgS, PbS, Bi_2S_3, CuS, CdS.</td><td colspan="3">Gelöst werden: As_2S_3, Sb_2S_3, Sb_2S_5, SnS, SnS_2.</td></tr>
<tr><td colspan="5">Der Niederschlag wird mit H_2O sorgfältig ausgewaschen, mit verdünnter NO_3H gekocht und die Lösung filtrirt:</td><td colspan="3">Die Lösung wird mit verd. HCl kalt gefällt, der Niederschlag abfiltrirt, zwischen Papier möglichst vollständig getrocknet u. mit kochender conc. HCl behandelt.</td></tr>
<tr><td>Rückstand:</td><td colspan="4">Die Lösung wird mit verd. SO_4H_2 versetzt:</td><td>Rückstand:</td><td colspan="2">Die Lösung enthält Sb und Sn als Chloride.</td></tr>
<tr><td rowspan="4">schwarzes HgS.
Man löst in Königswasser, dampft fast zur Trockne und fügt $SnCl_2$ hinzu. Es entsteht eine graue Fällung von metall. Hg.</td><td>Niederschlag:</td><td colspan="3">In Lösung: $Bi(NO_3)_2$, $Cu(NO_3)_2$, $Cd(NO_3)_2$.</td><td rowspan="4">gelbes As_2S_3, mit welchem der Metallbeschlag hervorzurufen ist.</td><td colspan="2">Einige Tropfen der Lösung bringt man auf Pt-Blech mit Zn in Berührung:</td></tr>
<tr><td rowspan="3">weißes $PbSO_4$.</td><td colspan="3">Die Flüssigkeit wird mit NH_3 im Ueberschuß versetzt:</td><td rowspan="3">ein tiefschwarzer Fleck zeigt Sb an. In einem Theile der Lösung ist das Sb in SbH_3 überzuführen und mit diesem der Metallbeschlag hervorzurufen.</td><td rowspan="3">Den übrigen Theil der Lösung erwärmt man mit Zn, schlämmt u. wäscht die Flocken ab, löst in warmer HCl und fügt zum Filtrate $HgCl_2$. Ein weißer oder grauer Niederschlag zeigt Sn an.</td></tr>
<tr><td>Niederschlag:</td><td colspan="2">Die Lösung ist farblos oder blau.</td></tr>
<tr><td>weißes $BiO(OH)$.
Man prüft den Beschlag oder löst in HCl, fügt $SnCl_2$ und NaOH hinzu: schwarzes Bi_2O_2.</td><td>Blaufärbung weist auf Cu hin. Säuren entfärben die Lösung, und $FeCy_6K_4$ gibt alsdann damit einen rothbraunen Niederschlag.</td><td>In die durch CyK vollkommen entfärbte Lösung wird SH_2 eingeleitet: gelber Niederschlag von CdS.</td></tr>
<tr><td>Hg.</td><td>Pb.</td><td>Bi.</td><td>Cu.</td><td>Cd.</td><td>As.</td><td>Sb.</td><td>Sn.</td></tr>
</table>

Trennung der Stoffe aus Gruppe III.

Der Niederschlag wird in verdünnter, warmer HCl gelöst und die Flüssigkeit nach dem Erkalten mit NaOH im Ueberschuß versetzt.

Niederschlag: $Cr_2(OH)_6$, $Fe_2(OH)_6$, $Mn(OH)_2$, Oxalate und Phosphate.					**Lösung:** $Cr_2O_4Na_2$, $Al_2(NaO)_6$ u. Phosphate.		
Ein Theil des Niederschlages wird in verd. NO_3H gelöst und diese Lösung in zwei Portionen getheilt.		Der Rest des Niederschlages wird in conc. NO_3H gelöst. Durch Erhitzen mit viel Stanniol entfernt man die Phosphorsäure, aus dem Filtrate davon durch Kochen mit CO_3Na_2 weiterhin die Oxalsäure; dabei fallen die Basen aus. Diese werden in NO_3H gelöst und die Lösung darauf durch NH_3 und $ClNH_4$ gefällt. Im Niederschlage finden sich: $Cr_2(OH)_6$, $Fe_2(OH)_6$ und $Mn(OH)_2$.			Die Lösung wird zum Kochen erhitzt:		
					Fällung:	In **Lösung** bleiben die Al-Verbindungen.	
I. Hälfte: Auf Zusatz v. wenig conc. NO_3H gibt Ammonium-molybdanat $PO_4(NH_4)_3 \cdot (MoO_3)_{10}$.	Die **II. Hälfte** wird mit CO_3Na_2 gekocht, der entstandene Niederschlag (welcher Ca, Ba und Sr enthält) abfiltrirt, das Filtrat mit $C_2H_4O_2$ angesäuert u. solange erwärmt, bis alle CO_2 entwichen ist. Cl_2Ca fällt C_2O_4Ca.	Ein Theil des Niederschlages wird mit NO_3H befeuchtet u. in der Platinspirale mit Soda geglüht. Die in H_2O gelöste Schmelze gibt die CrO_4H_2-Reactionen.	Man löst den Niederschlag (bei Anwesenheit von Cr die Schmelze des Niederschlages mit Soda und Salpeter, aus der das Chromat zuvor mit H_2O ausgelaugt ist) in wenig HCl, versetzt mit einer hinreichenden Menge von $C_2H_3O_2Na$ u. erhitzt: rothbraun. Niederschlag v. bas. Eisenacetat.	Aus dem Filtrate der Fe-Fällung wird durch SH_2 fleischfarbenes SMn niedergeschlagen.	grünes $Cr_2(OH)_6$ zu constatiren durch die Prüfung auf trockenem Wege.	Einen Theil der Flüssigkeit versetzt man mit $ClNH_4$: weißer Niederschlag zeigt $Al_2(OH)_6$ resp. $Al_2(PO_4)_2$ an.	Einen andern Theil der Lösung säuert man mit NO_3H an, fügt Ammoniummolybdanat hinzu und erwärmt: gelber Niederschlag von $PO_4(NH_4)_3 \cdot (MoO_3)_{10}$.
PO_4H_3.	**$C_2O_4H_2$.**	**Cr.**	**Fe.**	**Mn.**	**Cr.**	**Al.**	**PO_4H_3.**

Trennung der Stoffe aus Gruppe IV.

Der mit SH_2-haltigem Wasser ausgewaschene Niederschlag wird auf dem Filter mit verd. HCl kalt ausgelaugt.

<table>
<tr><td colspan="2">Lösung: $MnCl_2$ und $ZnCl_2$.</td><td colspan="2">Niederschlag: CoS und NiS.</td></tr>
<tr><td colspan="2">Die Lösung wird, nachdem SH_2 durch Erwärmen vollständig ausgetrieben ist, mit überschüssiger NaOH versetzt.</td><td rowspan="3">Man prüft eine Probe des Niederschlages in der Boraxperle. Blaufärbung weist auf
Co
hin.</td><td rowspan="3">Der Niederschlag wird in Königswasser unter Erwärmen gelöst, der größte Theil der Säure durch Abdampfen verjagt und die mit Wasser verdünnte Lösung mit CyK versetzt, bis sich der entstandene Niederschlag aufgelöst hat. Dann wird NaOH hinzugegossen und in die schwach erwärmte Lösung Cl geleitet. Ein tiefschwarzer Niederschlag von $Ni_2(OH)_6$, der in der Boraxperle näher zu prüfen ist, zeigt
Ni
an.</td></tr>
<tr><td>Niederschlag:</td><td>Lösung:</td></tr>
<tr><td>Weißes, an der Luft rasch sich bräunendes
$Mn(OH)_2$.
Zu prüfen in der Platinspirale.</td><td>$Zn(ONa)_2$.
SH_2 schlägt daraus weißes ZnS nieder. Zu constatiren durch Rinmann's Grün.</td></tr>
<tr><td>Mn.</td><td>Zn.</td><td>Co.</td><td>Ni.</td></tr>
</table>



Trennung der Stoffe aus Gruppe V.

Der Ammoniumcarbonatniederschlag, welcher die Erdalkalien als Carbonate enthält, wird in wenig NO_3H aufgenommen und eine möglichst concentrirte Probe der Lösung mit Gypswasser versetzt. Gefällt wird:

Ba augenblicklich,
Sr allmälig,
Ca gar nicht.

Entstand hierbei keine Fällung, so kann nur **Ca** zugegen sein, welches aus der zurückgelassenen Lösung durch NH_3 und $C_2O_4(NH_4)_2$ als C_2O_4Ca gefällt wird. Entstand dagegen durch Gypswasser ein Niederschlag, so verfährt man wie folgt:

Die salpetersaure Lösung wird anfangs über freier Flamme, später auf dem Wasserbade zur Trockne verdampft und der pulverisirte Trockenrückstand mit absolutem Alkohol ausgekocht.

<table>
<tr><th>Lösung: $Ca(NO_3)_2$.</th><th colspan="2">Rückstand: $Sr(NO_3)_2$ und $Ba(NO_3)_2$.</th></tr>
<tr><td rowspan="3">Die alkoholische Lösung wird zur Trockne eingedampft u. ein Theil derselben zur spectroskopischen Untersuchung verwendet.</td><td colspan="2">Die ungelöst gebliebenen Nitrate werden getrocknet und durch ein zweimaliges Abrauchen mit conc. HCl in die Chloride übergeführt. Das trockene Pulver wird abermals mit absolutem Alkohol ausgezogen.</td></tr>
<tr><td>Lösung: $SrCl_2$.</td><td>Rückstand: $BaCl_2$.</td></tr>
<tr><td>Der alkoholische Verdampfungsrückstand dient zur spectroskopischen Untersuchung u. zur Prüfung der Flammenfärbung.</td><td>Einen Theil der Trockensubstanz löst man in HCl und versetzt mit SO_4H_2 (in Säuren unlösliches SO_4Ba), mit einem andern ruft man die Flammenfärbung hervor oder fällt dessen wässrige Lösung durch $Cr_2O_7K_2$.</td></tr>
<tr><td>Ca.</td><td>Sr.</td><td>Ba.</td></tr>
</table>

Trennung der Stoffe aus Gruppe VI und VII.

Das Filtrat vom Ammoniumcarbonatniederschlage wird in einem Porzellantiegel zur Trockne verdampft und über freiem Feuer so lange geglüht, bis keine Salmiaknebel mehr entweichen.

Ein kleiner Theil des Rückstandes wird in HCl gelöst, m. PO_4HNa_2, $ClNH_4$ u. NH_3 versetzt: ein meist erst allmälig entstehender weißer krystallinischer Niederschlag von $PO_4MgNH_4 + 6$ aq. zeigt Mg an.

Mg.

Bei Abwesenheit von Mg wird der Trockenrückstand auf K und Na direct geprüft. Bei Gegenwart von Mg muß dieses erst beseitigt werden, was folgendermaßen geschieht:

Die schwach salzsaure Lösung des Trockenrückstandes wird mit $Ba(OH)_2$ bis zur schwach alkalischen Reaction versetzt, das sich ausscheidende $Mg(OH)_2$ abfiltrirt und der überschüssige Baryt aus dem Filtrate durch SO_4H_2 gefällt. Die vom SO_4Ba durch Filtration getrennte klare Flüssigkeit wird in einem Porzellantiegel eingedampft und solange geglüht, bis sich keine Dämpfe mehr entwickeln. Der Glührückstand wird auf K und Na geprüft.

K und Na.

Anhang:

Trennung der Haelogen.

Die Halogene unterscheiden sich von einander durch die verschiedene Löslichkeit ihrer Ag-Verbindungen in NH_3, welches Verhalten zur Vorprüfung benutzt wird.

Cl_2Ag_2, Cy_2Ag_2 = leicht löslich in verd. NH_3
Br_2Ag_2 = löslich in conc. NH_3
J_2Ag_2 = unlöslich in NH_3.

Löst sich der Niederschlag in NH_3 vollständig, so prüft man auf **Cy** mittelst der Berlinerblau-Reaction, auf **Br** mittelst Chlorwasser und CS_2, auf **Cl** (bei Anwesenheit von Br oder Cy) durch Destillation mit $Cr_2O_7K_2$ und SO_4H_2.

Löst sich der Niederschlag in NH_3 nicht oder nur unvollständig, so wird mit Chlorwasser und CS_2 auf **J** geprüft. Bei gleichzeitiger Anwesenheit von **Br** tritt nach reichlichem Chlorwasserzusatze keine völlige Entfärbung des CS_2, sondern eine Gelbfärbung desselben ein. Die oben angegebene Methode des **Cy**- und **Cl**-Nachweises erfährt bei Gegenwart von J neben Br keine Aenderung.

Qualitative Bestimmungen der Elementarbestandtheile organischer Körper.

Die qualitativen Nachweise des C, H und N sind nicht immer zuverlässige, und man führt deshalb in Fällen, wo das Resultat der qualitativen Probe ein zweideutiges sein sollte, statt weiteren Herumprobirens am besten sogleich eine quantitative Analyse aus.

C gibt sich beim Erhitzen der Substanz auf Platinblech resp. im Glühröhrchen kund oder läßt sich beim Glühen der organischen Substanz mit CuO als CO_2 an einer entstandenen Trübung in Barytwasser erkennen: $2CuO + C = 2Cu + CO_2$.

H wird als H_2O durch eine Gewichtszunahme der Cl_2Ca-Röhre erkannt, die man vor das trockene Rohr gelegt hat, in welchem die Substanz mit CuO geglüht wird: $CuO + 2H = Cu + H_2O$.

Viele **N**-Verbindungen entwickeln beim Glühen mit Natronkalk NH_3 und werden als solches nachgewiesen. Bei diesem Versuche bedarf es trockener Substanzen.

Sämmtliche **N**-Verbindungen geben die Berlinerblau-Reaction, d. h. aber nur dann, wenn bei dem Versuche ihre Zersetzung durch Na wirklich erfolgte, was sich nicht immer verbürgen läßt. Diese N-Probe wird folgendermaßen ausgeführt: Die in ein trockenes Glührohr gefüllte trockene Substanz wird mit Na-Metall untermischt, langsam erwärmt und später zum Glühen erhitzt. Nach dem Erkalten wird das entstandene CyNa in warmem Wasser gelöst und das Filtrat mit gelbgewordener Eisenvitriollösung längere Zeit gekocht; denn erst beim Kochen entsteht $FeCy_6Na_4$, welches nach dem Ansäuern durch HCl mit dem vorhandenen Eisenoxydsalze Berlinerblau bildet.

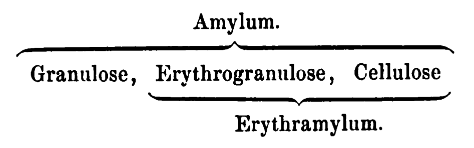
S wird, nach Reduction der organischen Substanz auf dem Kohlesodastäbchen, durch die Heparreaction oder, nach dem Glühen mit schwefelfreier Soda und schwefelfreiem Salpeter, als SO_4Ba nachgewiesen. Bei Ausführung letzterer Probe löst man die Schmelze in warmem Wasser und versetzt mit HCl, welche das CO_3Ba zerlegt.

P wird in analoger Weise wie der S in PO_4H_3 übergeführt und diese durch Ammoniummolybdanat in stark salpetersaurer Lösung oder durch Magnesiamischung nachgewiesen; nicht weniger empfindlich ist sein Nachweis durch Mg als PH_3.

O läßt sich auf einfachere Art in organischen Verbindungen direct nicht nachweisen.

Die Kohlehydrate.

Die Umwandlungen der vegetabilischen Stärke, wie sie nach *Brücke* verlaufen sollen:



Veränderungen der Stärke beim Kochen mit 2°/oiger SO_4H_2:

Amylum
|
Amidulin *Nasse's*
/ \
Erythrodextrin Achroodextrin
|
Glykose.

Veränderungen der Stärke durch Diastase:

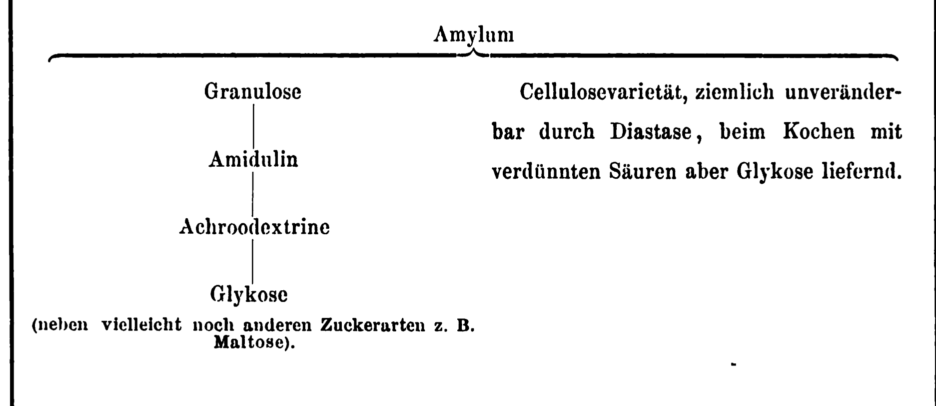
Amylum

Granulose — Erythramylum

Granulose: Erythrodextrin, Achroodextrin
Erythrodextrin | Glykose

Erythramylum: Erythrodextrin, Achroodextrin
Erythrodextrin | Glykose.

Die Umwandlung der vegetabilischen Stärke, wie sie bei Einwirkung von Diastase oder beim Kochen mit 2°/oiger SO_4H_2 thatsächlich zu erfolgen scheint:



Charakteristische Eigenschaften der einzelnen Kohlehydrate.

	Verhalten zu J-JK-Lösung.	Verhalten zu Enzymen und Fermenten:	Verhalten im polarisirten Lichte.	Verhalten beim Kochen mit verd. Säuren ($2\,\%$ SO_4H_2):	Verhalten zu Lösungs- u. Fällungsmitteln etc.
Vegetabilische Stärke (Amylum): **Granulose**	blau oder violettroth (letztere Färbung, welche besonders bei Gegenwart von wenig J beim Erwärmen eintritt, führte zur Aufstellung v. *Brücke's* Erythrogranulose, welche eine stärkere Affinität zu J besitzen soll als die Granulose)	durch Diastase in Dextrine u. Glykose übergehend	rechtsdrehend	Amidulin, Dextrine u. Glykose liefernd	Amylum: beim Kochen mit Wasser Kleister bildend
Vegetabilische Stärke (Amylum): **Cellulose**	erst nach Behandlung mit conc. SO_4H_2 sich bläuend	langsam u. unvollständig von Diastase saccharificirt werdend			
Glykogen	rothbraun	Diastase bildet Dextrine, Maltose und wenig Glykose	rechtsdrehend (etwa 3mal so stark als Glykose)	Glykose bildend	mit Wasser opalisirende resp. milchige Lösungen gebend, welche durch Alkohol, bas. Bleiacetat, Eisessig wie Gerbsäure (aus sauren Lösungen durch wenig, aus neutralen erst durch viel) gefällt werden
Erythrodextrin (nach *Musculus* nur ein Gemisch von Achroodextrinen und löslicher Stärke)	roth; die Affinität zum J ist eine schwächere als die der Granulose (nach *Brücke*)	durch Diastase in Glykose übergehend	rechtsdrehend		mit Wasser klare, klebrige Lösungen liefernd
Achroodextrin		durch Diastase nach *Brücke* unverändert bleibend; es liefert aber wahrscheinlich Glykose			aus klarer wässriger Lösung durch Alkohol gummiartig niederfallend
Inulin		verwandelt sich beim Reifen der Topinamburknollen in Rohrzucker	linksdrehend	Fruchtzucker liefernd	in kochendem Wasser klar sich lösend
Glykose		Hefe bildet C_2H_6O und CO_2; Fruchtzucker schwerer vergährbar als Glykose	rechtsdrehend	unveränderlich	alkalische Kupferoxydlösung bei längerem Stehen schon in der Kälte reducirend. Fruchtzucker krystallisirt nicht
Fruchtzucker	bleibt ohne Einwirkung		linksdrehend		
Rohrzucker		durch Hefe direct nicht vergährbar, ein Hefeenzym spaltet ihn zuvor in Invertzucker	rechtsdrehend	in zucre inverti übergehend	reducirt alkalische Kupferoxydsalzlösungen als solcher nicht
Milchzucker		wie Glykose sich verhaltend		liefert Galactose u. Glykose	sich wie Glykose verhaltend, doch in Wasser wie Alkohol schwerer löslich als diese
Inosit (= Phaseomannit)		weder direct noch indirect gährungsfähig	völlig unwirksam	unveränderlich	cf. unten die specifischen Inositreactionen

Zu J-JK-Lösung (Granulose bis Erythrodextrin): Beim Kochen verschwindet die Färbung in allen Flüssigkeiten, indem eine Dissociation der J-Verbindungen eintritt; falls durch das Kochen nicht alles J aus der Flüssigkeit entfernt wurde, erscheint sie beim Erkalten aber wieder.

Zuckerbestimmungen.

A. Qualitative.

1. *Trommer's* Probe: Mit NaOH bis zur stark alkalischen Reaction und darauf mit SO_4Cu versetzt, entsteht eine klare lasurblaue Lösung, welche kalt nach 6—24 Stunden, beim Kochen aber sofort rothes Cu_2O oder orangegelbes $Cu_2(OH)_2$ abscheidet. Man vermeidet bei der Reaction jeden Ueberschuß von NaOH wie von SO_4Cu, dessen Lösung besonders verdünnt anzuwenden ist. Vor weiterem SO_4Cu-Zusatz nach bereits stattgefundenem Kochen ist die Flüssigkeit abzukühlen. Scheidet sich das Cu_2O bei dem Versuche nicht aus, indem es durch Beimengungen (z. B. durch NH_3, Kreatinin) in Lösung gehalten wird, so benutzt man zu seinem Nachweise, das vom CuO verschiedene Verhalten des Cu_2O zu $Fe_2Cy_{12}K_6$; diese Reaction tritt nur in sauren Flüssigkeiten ein, die stark alkalische Lösung ist deshalb vor dem $Fe_2Cy_{12}K_6$-Zusatze durch HCl sauer zu machen (*v. Babo*).

2. *Böttger's* Probe: In einer, durch NaOH alkalisirten Zuckerlösung färbt sich Magisterium Bismuthi grau (Bi_2O_2) oder schwarz (metallisches Bi); bei Abwesenheit reducirender Stoffe nimmt dagegen das Wismuthsalz eine gelbe Farbe an (Bi_2O_3). Es bedarf diese Reaction bei einem positiven Ausfalle jedoch einer Gegenprobe, welche zu lehren hat, ob die eingetretene Schwarzfärbung des Pulvers nicht vielleicht auf einer Bildung von Bi_2S_3 beruht. Zu diesem Zwecke kocht man eine neue alkalisch gemachte Portion statt mit bas. Wismuthnitrat mit Bleiglätte (PbO); erfährt diese dabei keine Schwärzung, so kann sich in beiden Proben kein Schwefelmetall gebildet haben.

3. *Braun's* Probe: Auf Zusatz von wenig NaOH und einigen Tropfen Pikrinsäurelösung entsteht beim Kochen eine blutrothe Färbung.

B. Quantitative.

a. Durch Titriren.

Bei sämmtlichen maßanalytischen Bestimmungen zu befolgende Vorschriften:

1. Die Bürette ist vor dem Gebrauche mit der Normallösung resp. mit der zu titrirenden Flüssigkeit sorgfältig auszuspülen.
2. Die Bürette ist vor dem Versuche genau senkrecht und fest zu stellen.
3. Die Luft muß vor der Ablesung auch aus der Abflußröhre der Bürette durch die Titrationsflüssigkeit vollständig verdrängt werden.
4. Der Trichter, welcher zum Einfüllen der Flüssigkeit in die Bürette diente, ist vor der Ablesung des Flüssigkeitsniveaus aus derselben wieder zu entfernen.

5. Bei dem Ablesen der Gradtheilung muß sich das Auge im gleichen Niveau mit dem Stande der Flüssigkeitsschicht befinden.

6. Es muß Uebereinstimmung in der Ablesungsweise herrschen; es darf dabei nicht bald der obere, bald der untere Meniscus den Anhaltspunkt abgeben.

7. Die Flüssigkeit in der Bürette darf nur soweit die Graduirung reicht, zur Titration benutzt werden.

8. Bei allen maßanalytischen Bestimmungen ist ein sorgfältiges Mischen der Flüssigkeiten unbedingtes Erforderniß; man begnügt sich deshalb nicht, durch ein Schwenken der Gefäße die Mischung zu bewirken, sondern bedient sich dazu stets der Glasstäbe oder unten zugeschmolzener Glasröhren von geeigneter Dicke und Länge.

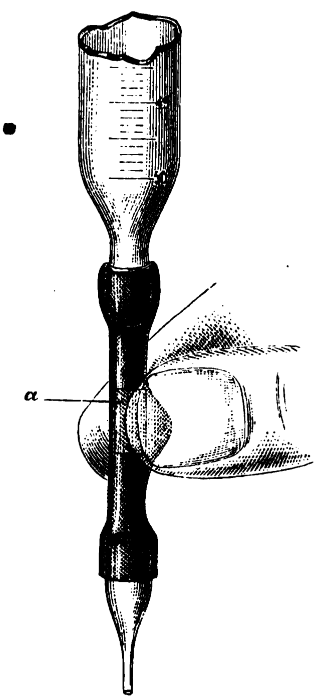


Fig. 1. Bürettenverschluß. a Eingeschlossenes Stück eines Glasstabes.

Man unterscheidet die maßanalytischen Methoden

1. In directe Bestimmungen.

Obgleich es sprachunrichtig ist, rechnet man hierzu gewöhnlich auch die Fälle, in welchen ein Körper wegen seiner Unlöslichkeit direct nicht gemessen werden kann, und man deshalb gezwungen ist, auf eine äquivalente Menge eines anderen Körpers zu wirken.

2. In Bestimmungen durch die Restmethode. Bei der Restanalyse wird der Körper nicht selbst gemessen, sondern nur der Rest einer anderen Substanz, die in einer bestimmten Menge zugesetzt, nicht ganz von dem zu messenden Körper verändert oder zerstört worden ist.

Außerdem empfichlt es sich, noch folgende Unterscheidungen zu treffen:

1. Die Fälle, wo durch die sichtbare Veränderung eines der Flüssigkeit zugesetzten Körpers (Indicator) das Ende der Operation angezeigt wird.

2. Tüpfelanalysen, wo die Reaction an einzelnen Tropfen der Flüssigkeit, welche man auf einer Porzellanplatte mit dem als Indicator dienenden Körper zusammenbringt, ausgeführt wird.

3. Betupfungsanalysen nach vorausgegangener Filtration. Eine Methode dieser Art muß dann eingeschlagen werden, wenn ein in der Flüssigkeit befindlicher Niederschlag von dem Indicator selbst verändert wird.

Die beiden hier in Betracht kommenden quantitativen Methoden der Zuckerbestimmung sind directe; die *Liebig-Knapp*'sche ist speziell eine Tüpfelanalyse.

1. Bestimmung des Zuckers nach *Fehling's* Methode.

Princip: Diese Methode gründet sich auf die Eigenschaft des Zuckers, Kupferoxyd in alkalischer Lösung beim Kochen sofort in Kupferoxydul zu verwandeln. Nimmt man hierzu eine Kupferoxydsalzlösung von bestimmtem Gehalte an Kupferoxyd, von welcher ein bestimmtes Volumen durch eine gewisse Menge Zucker desoxydirt wird, so kann man die Zuckermenge in einer Lösung von unbekanntem Gehalte erfahren, wenn man das Volum bestimmt, mit welchem man im Stande ist, in einer abgemessenen Menge der titrirten Kupferlösung sämmtliches Kupferoxyd in Kupferoxydul überzuführen. 180 gr (= 1 Mol.) Traubenzucker desoxydiren das Kupferoxyd aus 1247·5 gr (= 5 Mol.) $SO_4Cu + 5H_2O$ = 396·8 gr CuO.

Bereitung der *Fehling*'schen Lösung: 24·639 gr reines krystallisirtes Kupfersulfat werden in etwa 200 Cbc. Wasser gelöst, die Lösung wird auf 500 Cbc. verdünnt und in einer mit eingeschliffenem Glasstopfen verschließbaren Flasche aufbewahrt.

In einem anderen Gefäße löst man 173 gr krystallisirtes Seignettesalz (Kaliumnatriumtartrat) in 350 Cbc. reiner Natronlauge von 1,14 spec. Gew. und verdünnt das Ganze auf 500 Cbc. Diese Lösung wird gleichfalls in einem mit Glasstopfen verschließbaren Gefäße aufbewahrt. Mischt man 5 Cbc. der Kupfersalzlösung mit 5 Cbc. der alkalischen Seignettesalzlösung, so erhält man 10 Cbc. *Fehling*'sche Lösung, welchen 0,05 gr Traubenzucker entsprechen.

Ausführung der Bestimmung: Nachdem zunächst die auf Zucker zu untersuchende Flüssigkeit in die Bürette gefüllt ist, werden 10 Cbc. *Fehling*'sche Lösung in eine Porzellanschale gebracht, 40 Cbc. destillirtes Wasser abgemessen, mit diesen die Cylinder, in welchen die Kupfer- und Seignettesalzlösung abgemessen wurden, nachgespült und der *Fehling*'schen Lösung in der Schale hinzugemischt; die Mischung wird alsdann auf einem Drahtnetze über freier Flamme zum Sieden gebracht. Der kochenden verdünnten *Fehling*'schen Lösung setzt man so lange von dem Inhalte der Bürette zu, bis die über dem sich meist rasch absetzenden rothen Kupferoxydul stehende Flüssigkeitsschicht nicht mehr blau gefärbt erscheint. Scheidet sich das Kupferoxydul aus der Mischung langsam oder unvollständig aus, so unterbricht man zeitweise das Kochen, wartet bis sich der Niederschlag etwas abgesetzt hat und hält bei Beurtheilung der Flüssigkeitsfärbung die Schale ein wenig schräg, sodaß die Lösung in einer möglichst dicken Schicht das weiße Porzellan bedeckt. Stets ist aber nach dem Abkühlen die *Fehling*'sche Lösung bei weiterem Flüssigkeitszusatze aus der

Bürette wieder zum Sieden zu bringen. Ist schließlich alles Kupferoxyd zu Kupferoxydul desoxydirt worden, so darf ein Tropfen der filtrirten Mischung mit Ferrocyankalium keinen rothbraunen Niederschlag mehr geben.

Berechnung der Analyse: Gesetzt, es würden zur Reduction der *Fehling*'schen Lösung 16 Cbc. der Flüssigkeit erforderlich gewesen sein, so wäre die Berechnung folgende:

$$16 : 0,05 = 100 : x$$
$$x = 0,31 \text{ gr.}$$

Die Flüssigkeit enthält also 0,31 % Zucker.

---

2. Bestimmung des Zuckers nach der *Liebig-Knapp*'schen Methode.

Princip: $HgCy_2$ wird in alkalischer Lösung durch Traubenzucker zu metallischem Hg reducirt, und zwar erfordern 4 gr $HgCy_2$ zu ihrer vollständigen Reduction 1 gr wasserfreien Traubenzucker. Als Indicator bedient man sich des Schwefelammoniums, welches, solange sich noch unzersetztes $HgCy_2$ gelöst befindet, in der Lösung einen schwarzen Niederschlag von HgS hervorbringt. Bei Anwendung dieser Methode ist aber zu beachten, daß dieselbe allein dann brauchbare (und zwar sehr genaue) Resultate liefert, wenn nicht nur die Cyanquecksilberlösung für den Versuch ganz frisch angefertigt wurde, sondern auch eine Schwefelammoniumlösung benutzt wird, welche noch nicht zu alt, am besten noch gar nicht gelb geworden ist. In Fällen, wo die Zuckerbestimmung an stark tingirten Flüssigkeiten vorzunehmen ist, bleibt die *Knapp*'sche Methode nicht selten als die alleinige übrig, von der man ein sicheres Resultat erwarten darf.

Bereitung der Lösung: 10 gr reines, trockenes $HgCy_2$ werden in Wasser gelöst, die Lösung mit 100 Cbc. NaOH von 1,145 spec. Gew. gemischt und die Mischung bis zum Liter verdünnt.

Ausführung: Die Ausführung der Bestimmung ist eine sehr ähnliche wie die nach der *Fehling*'schen Methode. 40 Cbc. der Lösung, entsprechend 0,1 gr wasserfreien Traubenzucker, werden in einer Porzellanschale zum Sieden erhitzt; man setzt von der Flüssigkeit (die man zweckmäßig in einer Verdünnung anwendet, welche etwa einem Zuckergehalte von ½ % entspricht) aus der Bürette tropfenweise zu, bis alles Hg ausgefällt ist. Zur Beurtheilung des Verlaufes der Reaction nimmt man von Zeit zu Zeit mit einem Glasstabe einen Tropfen aus der Porzellanschale heraus, setzt ihn auf eine weiße Porzellanplatte, mit einem anderen Glasstabe einen Tropfen frisch bereiteter Schwefelammoniumlösung dicht daneben und läßt durch Neigen der Platte beide Tropfen in einander fließen. Solange sich an der Berührungsfläche beider Tropfen noch sofort eine schwarze oder bräunliche

Zone bildet, ist der Versuch nicht beendet. Die bei dieser Probe üblich gewordene Ausführung des Betupfens auf feinstem schwedischen Filtrirpapier, welches ein mit etwas Schwefelammon beschicktes Becherglas bedeckt, bietet dieser einfacheren Methode gegenüber keine Vortheile.

Berechnung. Bezeichnet z. B. 9 die Anzahl der zur Reduction der $HgCy_2$-Lösung verbrauchten Cubikcentimeter der auf Zucker geprüften Flüssigkeit, so ist der Ansatz zur Gleichung folgender:

$$9 : 0{,}1 = 100 : x.$$

b. Durch Circumpolarisation.

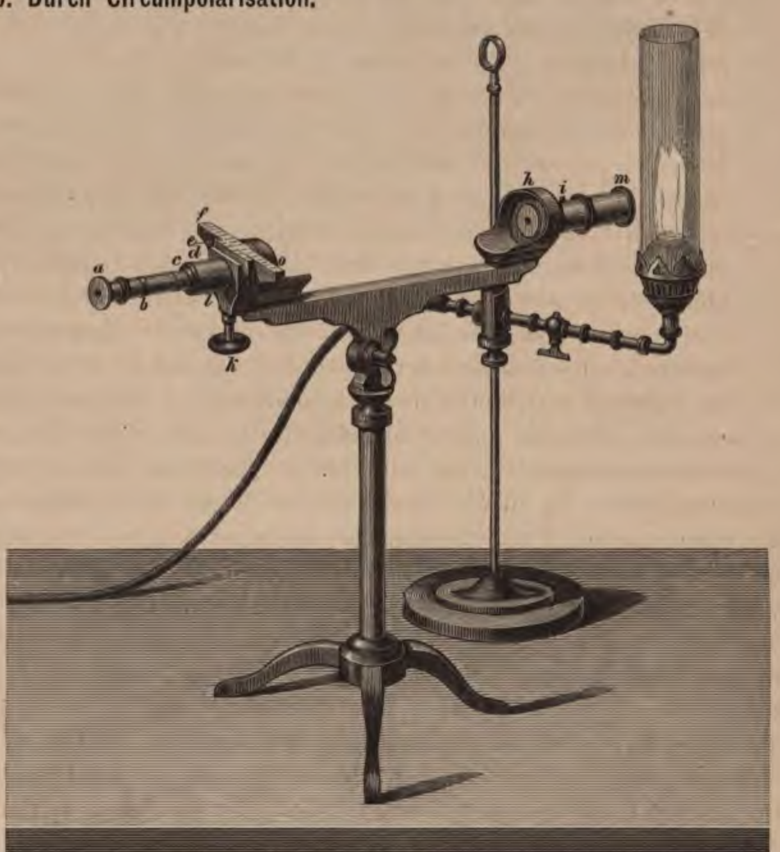


Fig. 2. *Soleil-Ventzke*'sches Saccharimeter.

Unter jenen Stoffen, deren Lösungen die Eigenschaft besitzen, die Polarisationsebene des Lichtes zu drehen, befinden sich auch der Zucker und das Eiweiß. Als specifisches Drehungsvermögen bezeichnet man die Drehung, welche 1 gr Substanz in 1 Cbc. Flüssigkeit gelöst, bei 1 Decim. langer Röhre für gelbes Licht bewirkt. Das spec. Drehungsvermögen einer Substanz ist eine constante Größe, und da das Circumpolarisationsvermögen einer Lösung dem Inhalte derselben an polarisirender Substanz gerade proportional ist, so erhalten wir durch die Bestimmung des Drehungsvermögens einer Lösung Aufschluß über die Menge des uns bekannten optisch activen Stoffes in der untersuchten Lösung.

Der für die Zuckerbestimmungen am häufigsten angewandte und (weil derselbe bei Anwendung einer 1 Decim. langen Röhre direct den Procentgehalt der Flüssigkeit an Zucker [resp. an Eiweiß] anzeigt) zweckmäßigste Polarisationsapparat ist

Das *Soleil-Ventzke*'sche Saccharimeter.

Construction des Apparates: Dieses Instrument (Fig. 2) setzt sich aus folgenden wesentlichen Theilen zusammen:

1) aus einem Kalkspathkrystalle (unter i), sodann
2) aus zwei *Nicol*'schen Prismen (bei a und bei d), von welchen das erstere (bei a) um die Sehaxe des Apparates drehbar, das andere (bei d) dagegen als feststehend zu betrachten ist, und
3) aus mehreren senkrecht zur optischen Axe des Krystalles geschnittenen Quarzplatten. Bei h befindet sich die *Soleil*'sche Doppelplatte, welche aus rechts- und linksdrehendem Quarze zusammengesetzt ist, und deren eine Hälfte die Polarisationsebene ebensoweit nach rechts als die andere nach links dreht. Die bei o gelegene Platte aus senkrecht zur Axe geschnittenem linksdrehenden Quarz deckt das ganze Gesichtsfeld, und zwischen o und d (bei e und f) befindet sich der aus zwei rechtsdrehenden Quarzprismen gefertigte Compensator, dessen Prismen durch Zahnstangen und durch ein Zahnrad mittelst des Griffes k so verschoben werden können, daß das den Apparat passirende polarisirte Licht eine dickere oder dünnere Schicht von rechtsdrehendem Quarz zu durchsetzen hat.

Einstellung: Ist der Apparat in der Weise aufgestellt, daß das farbige Gesichtsfeld für das unmittelbar vor e befindliche Auge des Beobachters den zu erreichenden höchsten Helligkeitsgrad besitzt, so wählt man sich durch Drehen des *Nicol*'schen Prismas a eine Farbe aus, welche für das Auge die größte Empfindlichkeit besitzt, d. h. deren Umschlag am leichtesten wahrnehmbar wird; eine helle Purpurfärbung, die sog. teinte de passage, entspricht meist am besten dieser Forderung. Gleichzeitig muß das Fernrohr so eingestellt sein, daß die verticale Linie der Doppelplatte mit voller Deutlichkeit hervortritt. Nun gleicht man durch Hin- und Herdrehen am Griffe (k) des Compensators die Farben der rechten und linken Hälfte des Gesichtsfeldes aus und erhält so den empfindlichen Farbenton auf beiden Seiten. Schließlich constatirt man, daß der Nullpunkt der Skala mit dem Nullpunkte des Nonius genau zusammenfällt, der Nullpunkt der Skala also richtig ist oder, falls dieses nicht der Fall sein sollte, corrigirt man bei genau auf Null eingestelltem Compensator das unter d befindliche *Nicol*'sche Prisma mittelst eines hierzu bestimmten Schlüssels solange, bis die Farbe beider Gesichtshälften genau die gleiche ist.

Ausführung der Bestimmung: In die dem Instrumente beigegebene 1 Decim. lange Röhre wird die zu untersuchende Flüssigkeit vorsichtig eingefüllt, damit keine größere Luftblasen in der Röhre zurück-

bleiben, die bei der Untersuchung einen großen Theil des Gesichtsfeldes unkenntlich machen würden. Man legt dann die gefüllte Röhre zwischen o und h in den Apparat hinein, sucht wieder durch Drehung des Nicols a im Gesichtsfelde die empfindliche Farbe zu erhalten und dreht am Griffe (k) des Compensators solange nach rechts, bis die Farbe beider Gesichtshälften die nämliche geworden ist. Ist dieses geschehen, so liest man ab, um wie viele Theilstriche der Skala und des Nonius der Nullstrich des Nonius nach rechts gerückt ist; die abgelesene Zahl drückt den Zuckergehalt für 100 Cbc. Flüssigkeit in Grammen aus. Würde nur ein $^1/_2$ Decim. langes Rohr mit der Flüssigkeit gefüllt und in den Apparat eingesetzt sein, so hätte man, um zu dem Procentgehalte zu gelangen, die Zahl der abgelesenen Theilstriche mit 2 zu multipliciren, bei Anwendung einer Röhre von 2 Decim. hingegen durch 2 zu dividiren.

Die Inosit-Reactionen.

Aus inositreichen Lösungen, für deren Darstellung thierische Gewebe den Ausgangspunkt abgaben, krystallisirt dieser Körper in tutenartig eingerollten Manchettenformen, deren Höhendurchmesser selten 1 Ctm. überschreitet, während die Größe der Einzelkrystalle noch erheblich hinter diesem Maße zurückbleibt; aus pflanzlichen Gebilden lassen sich weit größere Krystalle erhalten als aus thierischen. Der Inosit scheidet sich mit Vorliebe an der Flüssigkeitsoberfläche aus, und seine breiten rhombischen Krystalltafeln (Fig. 3) erfahren hier beim Verdunsten der Flüssigkeit nicht selten eine Umwandlung in einen intensiv roth gefärbten Körper.



Fig. 3. Inosit.

1. *Scherer's* Inositprobe: Wird eine Spur Inosit auf einem Porzellanscherben mit conc. roher NO_3H vorsichtig über freier Flamme abgedampft, dann mit einigen Tropfen einer frisch bereiteten, nicht zu verdünnten wässerigen Cl_2Ca-Lösung befeuchtet und abermals abgedampft, so bleibt eine rosenrothe Masse zurück, die erst nach einiger Zeit mißfarbig wird.

2. *Gallois'* Probe: Inosit in wenig Wasser gelöst, mit wenig $(NO_3)_2Hg$-Lösung (von circ. 2 %) vermischt und vorsichtig zur Trockne verdampft, hinterläßt einen erst schwefelgelben, bei stärkerem Erwärmen zinnoberroth werdenden Rückstand, dessen Farbe unter Uebergehen in Orange in der Kälte allmälig verschwindet, bei gelindem Erwärmen aber wiederkehrt.

I. Native Eiweißstoffe.

Diese Abtheilung umfaßt die Albuminsubstanzen, welche sich in den Geweben und Flüssigkeiten des lebenden Thierkörpers als solche vorfinden.

A. Albumine.

Löslich noch in sehr verdünnten Salzlösungen, salzfrei in Wasser aber unlöslich. Werden durch sehr verdünnte Säuren wie durch verdünnte Alkalicarbonatlösungen, d. ClNa, SO_4Mg nicht gefällt, wohl aber aus der bei 30° *C.* mit SO_4Mg gesättigten Lösung durch Eintragen von SO_4Na_2. Beim Kochen sich ausscheidend und sich zersetzend.

a. Serumalbumin (C 53.05, H 6.85, N 16.04, S 1.8%) gerinnt in circa 1%iger, möglichst salzfreier Lösung bei 50° *C.*, durch Serumglobulin u. Salze wird der Coagulationspunkt aber bis auf 72—75° *C.* erhöht.

1. $(\alpha)D = -62.6$ bis $-64.6°$;
2. schwach salzhaltige Lösung wird durch Aether nicht coagulirt;
3. durch Alkohol gefällt, in conc. HCl leicht löslich; H_2O fällt aus dieser Lösung rasch wieder in H_2O übergehendes Acidalbumin;
4. gefällt oder geronnen, in starker NO_3H leicht löslich;

b. Eieralbumin (C 52.25, H 6.9, N 15.25, S 1.93, O 23.67%) coagulirt bei etwa 70° *C.*

1. $(\alpha)D = -37.8°$;
2. durch Aether fällbar;
3. durch Aether abgeschieden, in conc. HCl nicht leicht löslich; in dieser Lösung ruft viel H_2O einen (in H_2O) sehr schwer löslichen Niederschlag hervor;
4. geronnen, in starker NO_3H schwer löslich.

c. Muskelalbumin coagulirt in neutraler Lösung bei 47° *C.*

B. Globuline.

In verdünnten Lösungen neutraler Alkalisalze (z. B. 10% ClNa) löslich, und aus diesen Lösungen sich 1) beim Erhitzen, 2) bei starker Verdünnung mit Wasser und 3) beim Sättigen mit neutralen Alkalisalzen ausscheidend.

a. Myosin. Coagulationstemperatur 55 bis 60° *C.*

b. Serumglobulin (C 52.71, H 7.01, N 15.85, S 1.11, O 23.32%) $(\alpha)D = -47.8°$. Coagulationspunkt 69—76° *C.*

C. Fibrinogene.

Globulinartige Körper, deren Gerinnungspunkt sehr von einander abweicht. Zur Abscheidung sämmtlicher Fibrinogene aus ihren schwach salzhaltigen Lösungen und ihrer dabei erfolgenden Umsetzung in Fibrin bedarf es ausschließlich nur der Dazwischenkunft eines bestimmten Enzymes oder Fermentes.

Fibrinogen aus Säugerblut (C 52.93, H 6.90, N 16.66, S 1.25, O 22.26%) in verd. Salzlösungen bei 55—56° *C.* gerinnend, bei 58—60° *C.* in zwei Eiweißkörper zerfallend, von denen der eine (C 52.46, H 6.84, N 16.93, S 1.24, O 22.53%) sich ausscheidet und in H_2O unlöslich ist, der andere (C 52.84, H 6.92, N 16.25, S 1.03, O 22.96%) dagegen in Lösung bleibt.

II. Albuminate,

d. s. die künstlich (durch Erhitzen, chemisch, enzymatisch oder fermentativ) veränderten Eiweißsubstanzen.

A. Coagulirte Eiweißstoffe.

Unlöslich in Wasser und in neutralen Salzlösungen, in welchen sie auch nur wenig quellen. In Sodalösungen oder verdünnten Säuren wenig löslich.

B. Acidalbumine.

Diese entstehen aus nativen Eiweißstoffen (auch aus Mucin) durch die Einwirkung verdünnter wie stärkerer Säuren und ebenso bei Behandlung derselben mit verschiedenen Salzen schwerer Metalle (z. B. Fe_2Cl_6, $(NO_3)_2Hg$, $PtCl_4$). Beim Erwärmen gerinnen dieselben nicht, bei vorsichtiger Neutralisation fallen sie aus und lösen sich, frisch gefällt, mit Leichtigkeit sowohl in sehr verdünnter HCl wie in Sodalösung. Durch Aetzalkalien entstehen Alkalialbuminate.

Eine scharfe Unterscheidung der einzelnen Acidalbumine (Syntonin, Antialbumat, Antialbumid etc.) ist, insofern eine solche auf S. 40 nicht gegeben ist, gegenwärtig noch nicht möglich.

C. Alkalialbuminate.

Wird natives Eiweiß statt mit Säure, mit Alkali behandelt, so verändert sich dasselbe ganz ähnlich wie bei der Anwendung von Säure. Die alkalische Lösung gerinnt, wenn die Veränderung eine vollständige war, nicht mehr beim Erhitzen, der Eiweißkörper wird beim Neutralisiren vollkommen gefällt, und der in H_2O wie neutralen ClNa-Lösungen unlösliche Niederschlag ist in verdünnten Säuren und Alkalien leicht löslich. Man darf sagen, daß Acidalbumine und Akalialbuminate nichts als Lösungen ein und derselben Substanz in Säuren oder Alkalien sind. Wird das bei der Neutralisation einer Lösung von Acidalbumin in verd. Säure gewonnene Präcipitat in verd. Alkalilauge gelöst, so kann man es jetzt als Alkalialbuminat betrachten, wie man auch umgekehrt das in verd. Säure gelöste Alkalialbuminpräcipitat als Acidalbumin ansehen kann.

D. Enzymatisch oder fermentativ veränderte Eiweißstoffe.

a. Fibrine = Fibrinogenderivate. Fibrin aus Säugerblut (C 52.68, H 6.83, N 16.91, S 1.10, O 22.48%) in H_2O wie in Salzlösungen unlöslich, stark gallertig quellend in verd. Säuren, beim Erwärmen auf 75° *C.* wie durch Einwirkung von Alkohol milchig weiß und brüchig werdend.

b. Durch die Einwirkung von Enzymen veränderte Eiweißstoffe.

1. **Antialbumose** (cf. S. 31 u. 40) verhält sich den Acidalbuminen ähnlich.
2. **Hemialbumose** (cf. S. 31 u. 40) bildet ein Uebergangsglied zwischen Eiweißkörpern und Peptonen.
3. **Peptone** geben einige Eiweißreactionen nicht und weichen auch dadurch von den Eiweißstoffen ab, daß sie diffusabel sind; Wasser halten sie energisch zurück und lösen sich in diesem in jedem Verhältnisse. Wenn sie wasserfrei sind, schmelzen sie selbstverständlich nicht, und ebensowenig verwandeln sie sich bei 100° *C.* unter Wasserverlust in Hemialbumose.

III. Proteïde.

Eiweißverbindungen, welche bei Spaltungsvorgängen neben anderen Stoffen Eiweißsubstanzen liefern.

A. Hämoglobine zersetzen sich bei längerer Erwärmung auf 80° *C.*, durch Einwirkung von Alkohol, Säuren wie von stärkeren Alkalien in coagulirtes Eiweiß und in Hämatine.

Spectroskopisch verhalten sich die Hämoglobine alle gleich; sie zeigen aber Verschiedenheiten in ihren Krystallformen, in der Löslichkeit für Wasser, in ihrer Krystallisationsfähigkeit, in ihrer chemischen Zusammensetzung und in ihrem Gehalte an Krystallwasser.

1. Hämoglobin von Meleagris gallopavo regulär, selten mit Octaëderflächen.
2. H. von Sciurus vulgaris sechsseitige Tafeln des hexagonalen Systems.
3. H. von Mus rattus und Cavia cobaya rhombisch (?), Tetraëder oder Octaëder.
4. H. von Canis familiaris (meist lange vierseitige Prismen) und von Anser domesticus (rhombische Tafeln) rhombisch oder monoklin.

B. Nucleoalbumine zerfallen bei ihrer Zersetzung in Nucleïn und Eiweiß.

a. Caseïn wird aus seinen Lösungen durch die Labfermente flockig gefällt; sich im Uebrigen den Alkalialbuminaten ähnlich verhaltend.

b. Vitellin (aus Eidotter), **c. Krystallin** (aus der Krystalllinse), **d.** die pflanzlichen **Aleurone** – in ihren Eigenschaften den Globulinen verwandt, doch nicht wie diese durch Sättigung ihrer neutralen Lösung mit ClNa fällbar.

C. Nucleïne, unlöslich in Alkohol wie in Aether, wenig oder unlöslich in Wasser und verd. Mineralsäuren, ziemlich leicht löslich in Alkalilaugen; sie enthalten PO_4H_3, welche durch verd. Mineralsäuren in der Kälte nicht abzuspalten ist.

a. Die Nucleïne der Hefe, des Eiters und der kernhaltigen rothen Blutkörperchen zersetzen sich beim Kochen mit H_2O oder verd. Säuren unter Bildung von Eiweiß, PO_4H_3 und Hypoxanthin.

b. Die Nucleïne des Eidotters und der Milch zersetzen sich beim Kochen mit H_2O oder verd. Säuren in Eiweiß und in PO_4H_3.

NB. Die Nucleïne des Lachsspermas gehören nicht hierher, da aus ihnen kein Eiweiß, sondern nur Hypoxanthin und PO_4H_3 abzuspalten ist.

D. Die Enzyme werden hier gleichfalls einzureihen sein. Es sind dieses durch Glycerin, durch schwach alkalisirtes od. schwach angesäuertes Wasser aus frischen Geweben zu extrahirende eiweißartige Körper, welche unter günstigen Bedingungen lösend und zersetzend auf an sich unlösliche Eiweißstoffe, Kohlehydrate oder Fette einwirken. Einigen Enzymen kommt aber auch eine ganz andere Wirkung zu, wie z. B. die Fällung eines löslichen Eiweißstoffes den Labenzymen, und in jüngster Zeit ist eine große Anzahl von derartigen Substanzen aus thierischen Geweben in Lösung gebracht, welche auf Körper (Farbstoffe, Hippursäure etc.) zerlegend einwirken, die den 3 bezeichneten Gruppen gar nicht angehören.

a. Eiweißverdauende Enzyme. Das Optimum der Wirkung liegt ständig bei circa 40° *C.* α. Nur wirksam in schwach sauren Flüssigkeiten: Pepsin, Homaropepsin, Helicopepsin, Conchopepsin etc.

β. Am wirksamsten in schwach sauren Flüssigkeiten, aber auch nicht unwirksam in alkalischen und neutralen: Papayotin.

γ. Am wirksamsten in alkalischen (2% Soda), weniger in neutralen Flüssigkeiten, und in schwach sauren (0.2% HCl) äußerst wenig wirksam: Trypsin, Isotrypsin.

b. Stärke, Glykogen etc. **saccharificirende Enzyme.**

α. Das Optimum der Wirkung liegt bei ca. 40° *C.*: animalische Diastase.

β. Das Optimum der Wirkung liegt bei 70—80° *C.*: vegetabilische Diastase.

c. Labenzyme:

α. Das Optimum der Wirkung liegt bei circa 40° *C.*: Labenzyme der Wirbel- wie der wirbellosen Thiere.

β. Das Optimum der Wirkung liegt bei nahezu 100° *C.*: Labenzyme verschiedener Ficus-Arten und anderer Pflanzen.

d. Rohrzucker in Levulose und Glykose **spaltende Enzyme.**

Invertin.

e. Neutralfette in Glycerin und freie Fettsäure **zerlegende Enzyme.** Diese werden von flüssigen Fetten aufgenommen und behalten ihre Wirksamkeit in einzelnen Fällen noch nach dem Kochen des Oeles bei. Es finden sich dieselben gleichfalls bei Thieren (Pankreas) wie bei Pflanzen (wohl in allen fettreichen Samen).

Albuminoïde.

Körper, welche in den Schutz- und Gerüstsubstanzen oder in Secreten des lebenden Thierkörpers vorgebildet sind, und welche mit den Eiweißstoffen nicht nur eine nahe Beziehung durch ihre elementare Zusammensetzung, sondern auch eine Uebereinstimmung in vielen ihrer Reactionen bekunden.

A. Die Hyalogene

zerfallen beim Neutralisiren der stark alkalischen Lösung unter Abgabe ihres sämmtlichen Schwefels in die Hyaline, aus welchen beim Kochen mit verd. Säuren Glykose oder Glykosederivate abgespalten werden. Sie haben als Verbindungsglieder der Eiweiß- und der Kohlehydratgruppe zu gelten.

a. Spirographin liefert so Spirographidin; aus diesem entsteht beim Kochen mit 2°/oiger SO_4H_2 Glykose. Neben Spirographidin bildet sich hierbei unter Umständen Spirographeïn.

b. Metalbumin (C 49.44—50.05, H 7.11—6.84, N 10.30—10.27, S 1.25, O 31.54, Asche 1.40°/o) macht alkalische Flüssigkeiten zähe und fadenziehend, meist auch unfiltrirbar. Durch Alkohol wird es langsam gefällt, unter Alkohol aufbewahrt, bleibt es in Wasser löslich. Beim Kochen, auf Zusatz von Gerbsäure, $HgCl_2$, $MgSO_4$, ClNa oder von $C_2H_4O_2$ + $FeCy_6K_4$ trübt sich die Flüssigkeit nur schwach oder wird dickflüssig, ohne aber gefällt zu werden. Metalbumin gibt die *Millon*'sche Reaction.

NB. Paralbumin ist ein Gemisch von Metalbumin und anderen Eiweißstoffen.

c. *de Luca's* Körper aus der Schlangenhaut.

d. Achrooglykogen *Landwehr's* (?).

B. Mucin

(C 53.09, H 7.6, N 13.8, S 1.04, O 24.47°/o) löst sich in neutralen Salzlösungen auch bei Gegenwart von Essigsäure zur schleimig fadenziehenden Flüssigkeit, bei Abwesenheit von Neutralsalzen ist es in Essigsäure (auch im Ueberschuß derselben) unlöslich. Beim Erwärmen mit Alkalilauge geht es leicht in ein Alkalialbuminat über.

C. Collagen

($C_{102}H_{149}N_{31}O_{38}$) liefert beim Kochen mit H_2O Glutin ($C_{102}H_{151}N_{31}O_{39}$), welches beim Erkalten der Lösung gallertartig erstarrt. In kaltem Wasser quillt Glutin nur auf, Säuren wie Alkalien lösen es dagegen schon in der Kälte. Bei vielstündigem Kochen mit Wasser verliert sich das Gelatinirungsvermögen, und es bildet sich Leimpepton.

NB. Das sog. Chondrin ist ein Gemisch von Glutin und Mucin; es kann jederzeit aus einer Mischung von Glutin, Mucin und anorganischen Salzen dargestellt werden.

D. Hornstoffe,

ganz oder theilweise löslich in starken Alkalien, liefern nach dem Neutralisiren der Lauge aber keinen Körper, welcher alkalische Kupferoxydlösung beim Kochen desoxydirt. Die einzelnen Glieder dieser Gruppe weisen sehr große Verschiedenheiten (besonders in ihren Zersetzungsproducten) auf, welche aber noch nicht Gegenstand eingehender Untersuchungen gewesen sind.

a. Elastin (C 54.32, H 6.99, N 16.75, Asche 0.51°/o) durch Erhitzen mit H_2O (selbst unter hohem Druck) nur wenig zu verändern.

b. Keratin (C 50.3—52.5, H 6.4—7.0, N 16.2—17.7, O 20.7—25.0, S 0.7—5.0°/o) wird, im Papinianischen Topfe mit H_2O bei 150° *C.* erhitzt, unter SH_2-Entwicklung theilweise gelöst.

NB. An das Keratin reihen sich außer dem Neurokeratin eine Reihe von Substanzen, welche bei den Wirbellosen zur Bildung der Schutzdecken und Gerüste hauptsächlich oder theilweise beitragen, und welche für die vergl. Physiologie von besonderem Interesse sind. Hier seien von derartigen Stoffen nur Spongin, Corneïn und Conchiolin genannt.

Die Eiweißreactionen.

I. Reactionen der veritabelen Eiweißsubstanzen.

(In allen Fällen ist es geboten, sich bei dem Eiweißnachweise nicht mit der Ausführung einer der folgenden Reactionen zu behelfen, sondern mehrere derselben anzustellen.)

1. Bei starkem Ansäuern der Lösung mit $C_2H_4O_2$ und vorsichtigem Zusatze weniger Tropfen einer schwachen $FeCy_6K_4$-Lösung entsteht eine weiße Fällung, welche in einem Ueberschuß von $FeCy_6K_4$ leicht wieder verschwindet; bei Anwesenheit sehr geringer Eiweißmengen wird dieser Niederschlag erst allmälig sichtbar.

2. Nach dem Kochen einer Eiweißlösung bildet sich beim Ansäuern mit starker NO_3H ein Niederschlag; war ein solcher schon während des Kochens entstanden, so darf sich derselbe, falls er aus Eiweiß besteht, nicht in der Säure lösen.

3. Mit conc. reiner NO_3H färben sich die Eiweißstoffe (in Substanz oder in Lösung) gelb, und diese Farbe verwandelt sich auf Zusatz von NH_3 in tief Orange (Xanthoproteïnsäurereaction).

4. Nach starkem Ansäuern mit $C_2H_4O_2$ entsteht auf Zusatz des gleichen Volums einer conc. SO_4Na_2-Lösung beim Kochen ein Niederschlag.

5. Nach schwachem Ansäuern mit $C_2H_4O_2$ gibt *Millon's* Reagens bei Anwesenheit beträchtlicherer Eiweißmengen einen Niederschlag, der, kurze Zeit gekocht, wie die darüber stehende Flüssigkeit roth wird; festes Eiweiß färbt sich ebenso. Sind nur Spuren von Eiweiß zugegen, so bildet sich keine Ausscheidung, sondern nur eine Rothfärbung, welche auch erst nach einiger Zeit deutlicher werden kann. Das Spectrum der *Millon*'schen Reaction bietet nichts Charakteristisches.

Das *Millon*'sche Reagens stellt man am einfachsten in der Weise dar, daß man eine kalt gesättigte $HgCl_2$-Lösung mit einer zur vollständigen Fällung nicht ganz ausreichenden Menge von NO_3Ag versetzt. Das Filtrat vom Cl_2Ag_2-Niederschlage, welches in einem mit Glasstopfen verschließbaren Gefäße aufzubewahren ist, gibt, da es nur $(NO_3)_2Hg$ enthält, allein nicht die *Millon*'sche Reaction, sondern erst nach Zusatz einiger Tropfen einer 1%igen NO_2Na-Lösung, welche gleichfalls für den Versuch vorräthig zu halten ist. Der Controle wegen ist es rathsam, die zu untersuchende Flüssigkeit anfangs nur mit der $(NO_3)_2Hg$-Lösung zu kochen, nachher erst NO_2Na zuzusetzen und abermals zum Sieden zu erwärmen, wo bei Anwesenheit einigermaßen bedeutenderer Eiweißmengen sofort eine rothe Färbung resp. ein dunkelrother Niederschlag erfolgen wird. Bei Ausführung der Probe setzt man von der Hg-Lösung reichlich, von der NO_2Na-Lösung aber stets nur wenig zu.

6. Mit NaOH und einigen Tropfen sehr verdünnter SO_4Cu-Lösung versetzt, färbt sich die Flüssigkeit violett; beim Sieden pflegt die Färbung noch intensiver zu werden (Biuretreaction).

7. Metaphosphorsäure, als Pulver in die Flüssigkeit eingetragen, bewirkt eine weiße Fällung.

8. In Eisessig gelöst, geben die Eiweißkörper bei allmäligem Zusatz von conc. SO_4H_2 und vorsichtigem Erwärmen eine violette Lösung mit schwach gelbgrüner Fluorescenz, deren Spectrum ein Absorptionsband zwischen b und F aufweist (Reaction von *Adamkiewicz*).

9. Mit conc. roher HCl erwärmt, färben Eiweißstoffe die Säure violett.

10. Durch Gerbsäure (in schwach essigsaurer), Phosphorwolframsäure (in stark salzsaurer), durch $J_2Hg + JK$ (in mäßig salzsaurer Lösung) werden, wie überhaupt durch die Salze der schweren Metalle, die Eiweißkörper aus ihren Lösungen gefällt.

Die Empfindlichkeit der einzelnen Eiweißreactionen nach *Hofmeister*:

1 Gewichtstheil Eiweiß ist noch erkennbar durch

Reaction			
Biuretreaction	in 2000	Th.	Lösung
conc. NO_3H	» 20.000	»	»
$C_2H_4O_2$ + gesättigte Salzlösung			
Millon's Reagens			
$C_2H_4O_2 + FeCy_6K_4$	» 50.000	»	»
Gerbsäure	» 100.000	»	» .
Phosphorwolframsäure			
J_2Hg, JK			

II. Die Hemialbumose gibt die beschriebenen Eiweißreactionen gleichfalls und unterscheidet sich durch das Auftreten der sub I, 1, 4 und 7 namhaft gemachten Reactionen von den Peptonen, mit welchen sie die Löslichkeit in Wasser in allen Verhältnissen gemeinsam hat. NO_3H bewirkt in der Kälte einen Niederschlag, der sich beim Erwärmen löst, beim Abkühlen aber zurückkehrt.

III. Die Peptone werden weder durch Säuren (auch nicht durch PO_3H), noch durch Alkalien, weder durch $C_2H_4O_2 + FeCy_6K_4$, noch durch $C_2H_4O_2$ und Sättigung mit SO_4Na_2 gefällt. In conc. Lösung geben sie bei der Biuretreaction schon in der Kälte eine purpurrothe Flüssigkeit, während die der Eiweißstoffe und der Hemialbumose in diesem Falle immer mehr violett ist. Die übrigen Reactionen theilen sie mit den Eiweißstoffen.

IV. Mucin (der Galle) soll weder die Biuretprobe geben, noch durch $C_2H_4O_2 + FeCy_6K_4$, Phosphorwolframsäure wie durch $J_2Hg \cdot JK$ aus der sauren Lösung gefällt werden; bas. Bleiacetat und NH_3 wie Gerbsäure fällen es dagegen. Es gibt die Xanthoproteïnsäure- wie die *Millon*'sche Reaction.

V. Glutin ist weder fällbar durch $C_2H_4O_2 + FeCy_6K_4$, noch durch neutr. oder bas. Bleiacetat, auch nicht durch NO_3H. In der essigs. oder salzs. Lösung entstehen Niederschläge auf Zusatz von Gerbsäure, $J_2Hg \cdot JK$ wie von Phosphorwolframsäure.

Anhang:

Die **Amyloïdsubstanz** (Lardaceïn) gleicht in ihren Lösungsverhältnissen den coagulirten Eiweißstoffen, färbt sich aber mit J röthlich, mit SO_4H_2 und J violett bis blau; Jodmethylanilin färbt Amyloïd rosenroth. Beim

Verdampfen einer ammoniakalischen Lösung von gereinigtem Amyloïd bleibt die Substanz als klebrige Gallerte zurück und färbt sich in dieser Modification mit J nur schwach.

Die Corpora amylacea verhalten sich (wie die amyloïd degenerirten Gewebe überhaupt) zu den genannten Reagentien von der sog. reinen Substanz bisweilen sehr abweichend. Diese Concretionen nehmen auf Jodzusatz bald eine blaue oder mehr violette, bald auch eine grüne oder grünblaue Färbung an. Durch Anilinviolett werden zwar viele tief rosa; bei anderen färben sich damit aber nur die inneren Lagen rosa, während die äußeren Schichten (gleich den gesunden Geweben) blau werden. Amyloïd degenerirtes Gewebe färbt sich für das unbewaffnete Auge mit J mahagonibraun; erst auf Zusatz von SO_4H_2 wird die Substanz violett.

A. Zersetzungen der veritabelen Eiweißstoffe.

Angewandtes Agens:	Zersetzungsproducte:
Kochen mit starken anorganischen Säuren.	Leucin, Tyrosin, Asparaginsäure, Glutaminsäure, CO_2 und NH_3 (Glycin oder Indol entstehen nicht).
Digerirt mit großem Ueberschuß von MnO_4K in wässriger Lösung.	viel Carbaminsäure.
Unterchlorigsaures Salz.	$C_2O_4H_2$, CO_2 und N.
Königswasser.	Fumarsäure, Chlorazol, $C_2O_4H_2$.
Destillation mit CrO_4K_2 oder $MnO_2 + SO_4H_2$.	verschiedene fette und flüchtige Säuren wie deren Aldehyde und Nitrile (u. A. Benzaldehyd).
Kochen mit Alkalilauge oder mit gesättigtem Barytwasser.	Leucin, Tyrosin, $C_2O_4H_2$, NH_3, CO_2, SH_2, aber kein Glycin.
Schmelzen mit Aetzkali.	Leucin, Tyrosin, Indol, Skatol, Ameisensäure, $C_2O_4H_2$, CO_2, NH_3.
Pepsinsalzsäure.	schließlich nur Peptone.
Trypsin in 2% Soda.	Leucin, Tyrosin, Asparaginsäure, CO_2, NH_3.
Fäulniß.	Leucin, Tyrosin, Hydroparacumarsäure, Phenylessigsäure, Indol, Skatol, Essigsäure, Buttersäure, Bernsteinsäure, NH_3, SH_2, CO_2.

B. Zersetzung des Glutins beim

Kochen mit starker HCl.	Leucin, Glycin, Glutaminsäure, SH_2, NH_3 (weder Tyrosin, noch ein der aromatischen Gruppe zugehöriger Körper).

C. Zersetzung des Elastins beim

Kochen mit verd. SO_4H_2.	Leucin (kein Tyrosin).

D. Zersetzung des Keratins beim

Kochen mit starker HCl.	Leucin, Tyrosin, Asparaginsäure, viel Glutaminsäure, NH_3, SH_2.

Von fundamentaler Bedeutung für die Chemie der Eiweißsubstanzen waren fernerhin folgende Entdeckungen:

1. Krystallisirte Proteïde (Hämoglobine und Aleurone) wie krystallisirte Hemialbumose und deren Reinigung durch wiederholtes Umkrystallisiren.

a. Darstellung des krystallisirten Hämoglobins. Aus defibrinirtem Pferdeblut läßt man die Blutkörperchen in einem hohen Cylinderglase absetzen, hebert das Serum ab, spült den Bodensatz mit wenig Wasser in einen Kolben und schüttelt mit dem gleichen Volum Aether. Nach mehrstündigem Stehen wird die Aetherschicht abgegossen und durch eine neue Aetherportion ersetzt. Nach dessen Entfernung filtrirt man die wässrige Lösung möglichst rasch durch ein Faltenfilter in einen eisgekühlten Cylinder und setzt schließlich, unter starkem Umrühren, ¼ Vol. 80%igen, auf 0° gekühlten Alkohol hinzu, schüttelt nochmals mit Luft gut durch und läßt dann bei möglichst niedriger Temperatur (— 5° bis — 10° *C.*) 1—2 Tage stehen. Haben sich Krystalle abgeschieden, so sammelt man sie auf einem eisgekühlten Filter, wäscht einige Male rasch mit einem kalt gehaltenen Gemisch von 1 Vol. Alkohol und 4 Vol. Wasser und preßt rasch ab. Durch Lösen in wenig Wasser bei 30—40° *C.* auf dem Wasserbade, Filtriren in einen gekühlten Cylinder und Versetzen des Filtrates mit dem ¼ Vol. Alkohol lassen sich die Krystalle weiter reinigen. Steigt die Temperatur während und nach dem Filtriren über 0°, so wird ein Theil des Hämoglobins ziemlich rasch zersetzt, was sich dadurch verräth, daß der Filterrand nicht rein roth, sondern braun gefärbt erscheint. Wird der Alkohol zu stark abgekühlt und eine zu concentrirte Hämoglobinlösung angewendet, so erhält man z. Th. oder ausschließlich amorphes Hämoglobin, welches sich nicht in krystallisirtes überführen läßt.

b. Darstellung krystallisirter Hemialbumose. Der durch NO_3H frisch gefällte, an den Wandungen des Gefäßes stark haftende Körper wird mit Alkohol geschüttelt, der den Niederschlag in durchsichtige, cubische, nicht selten 1 Mm. lange Krystalle umwandelt.

2. Verbindungen der Eiweißkörper mit Metallsalzen. Verbindungen dieser Art scheinen zwar nach ziemlich mannigfachen, aber doch festen Verhältnissen zusammengesetzt zu sein.

Von Albumin waren nur 2 verschiedene Verbindungen mit Cu zu erhalten, deren Zusammensetzung folgende Formeln entsprechen würden: I = $C_{204}H_{320}N_{52}O_{66}S_2Cu$, II = $C_{204}H_{318}N_{52}O_{66}S_2Cu_2$.

3. Verbindungen der Eiweißkörper mit Säuren und Basen (unter Anwendung von Azofarbstoffen erkannt). Untersuchungen dieser Verbindungen ergaben, daß die Eiweißsubstanzen in folgende Gruppen zerfallen:

a. Eiweißstoffe, welche die Mineralsäuren bei gew. Temperatur binden: Myosin, Acidalbumine, Fibrin, Hemialbumose, Peptone.

b. E., welche die Mineralsäuren bei gew. Temperatur nicht binden: Albumin, Caseïn, Alkalialbuminate.

c. E., welche bei gew. Temperatur die Basen binden: Caseïn, Alkalialbuminate, Peptone.

d. E., welche bei gew. Temperatur die Basen nicht binden: Myosin, Fibrin, Syntonin.

e. E., welche weder Säuren noch Basen binden: z. B. das durch Wasser aus Eiweiß gefällte Albumin.

Die Verdauung.

Die Verdauungsvorgänge gliedern sich, von welchem Gesichtspunkte aus man sie auch betrachten mag, in zwei mehr oder weniger streng geschiedene Gruppen. Man hat zu unterscheiden

> die *fermentative* Verdauung von der *enzymatischen*, oder aber
> die *protoplasmatische* resp. *cellulare* Verdauung von der *secretiven*.

Die *enzymatische* Verdauung wird lediglich von Enzymen (sog. ungeformte Fermente) bewirkt, die *fermentative* dagegen von Fermenten (geformte Fermente der Autoren), welche nur solange wirksam sind, als der Organismus wirklich lebt.

Die *protoplasmatische* resp. *cellulare* Verdauung besorgen die lebenden Theile des Organismus selbst, die *secretive* dagegen von diesen gelieferte Producte, theils in Form reiner Transsudate, theils in Form abgestorbener Zellenreste.

Beide Unterscheidungsweisen decken sich nicht vollständig, nämlich deshalb nicht, weil Enzyme, von deren Wirksamkeit wir in diesen speciellen Fällen nichts wissen und schwerlich bald darüber etwas erfahren werden, auch in Zellen, welche das Verdauungsgeschäft besorgen, ständig retinirt bleiben, und weil andererseits auch lebende Zellen mit reinen Secreten oft so massenhaft abgestoßen werden, daß der sog. Verdauungssaft (z. B. der sog. Magensaft zahlreicher Fischspecies) eher einer breiigen Masse als einer Flüssigkeit zu vergleichen ist. Ob beide Gegensätze in scharfer Trennung bestehen, oder ob vielleicht Uebergänge dieselben verwischen, wird erst die Zukunft noch zu lehren haben. Heute wird daran festgehalten werden müssen, und weil Caseïn zur Gerinnung bringende Enzyme (Labenzyme) sich auch bei Fischen wie bei vielen wirbellosen Thieren finden, ein pep-

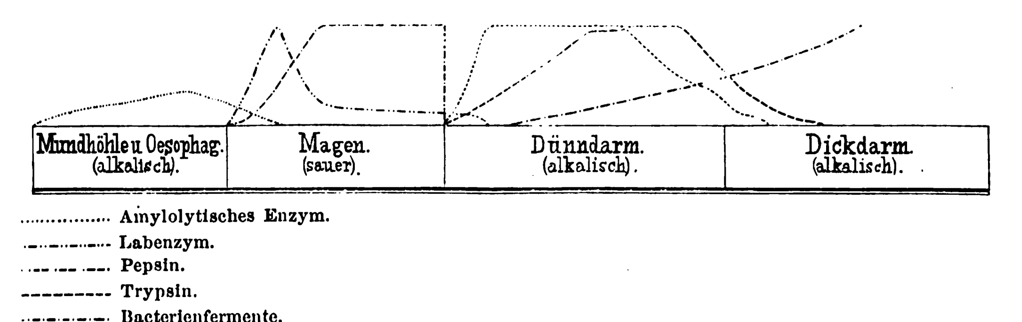


Fig. 4. Schema der enzymatisch-secretiven Verdauung bei Säugethieren.

(In Specialfällen treten geringfügige Abweichungen von diesem ganz allgemein gehaltenen Schema auf, so z. B. bei Fleischfressern, wo der Speisebrei noch auf eine lange Darmstrecke hin sauer reagirt.)

tisches Enzym constant alkalisch reagirende Gewebe in erstaunlicher Menge erfüllt (Plasmodium von Aethalium septicum), kann aus dem bloßen Nachweise eines Enzymes nicht ohne Weiteres auf ein Wirksamwerden desselben, sei es in gewissen Zellen, sei es in oder für einen bestimmten Gesammtorganismus geschlossen werden. Diese Betrachtungen führten in der Physiologie die Unterscheidung von substantieller und functioneller Analogie herbei. Da die cellulare Verdauung bei den höheren Thieren noch ununtersucht gelassen wurde, wird uns hier nur deren enzymatisch-secretive Verdauungsweise beschäftigen.

Bereitung kräftigst wirkender Enzymflüssigkeiten.

a. Pepsinglycerin nach der modificirten *v. Wittich*'schen Methode: Als Ausgangspunkt zur Darstellung von Pepsinglycerin bedient man sich am zweckmäßigsten des Schweinemagens. Derselbe wird umgewendet, über den convexen Boden einer Porzellanschale gespannt und so die Mucosa abpräparirt. In feine Stücke zerschnitten, wird diese ohne jede weitere Zubereitung in einem gut verschließbaren Gefäße mit soviel Glycerin übergossen, daß noch eine fingerbreite Glycerinschicht die zerschnittene Magenschleimheit überdeckt. Unter öfterem Umschütteln läßt man das Gemisch einige Tage stehen und filtrirt alsdann den Glycerinauszug ab; durch neue Glycerinmengen werden aus der Schleimhaut noch immer kräftig wirkende Extracte erhalten.

Fällt man eine Pepsinflüssigkeit mit Alkohol, so erleidet die Wirksamkeit des Enzymes keine Einbuße. Eine der früheren entsprechende Lösung des alkoholischen Niederschlages erweist sich nicht weniger wirkungsfähig als die Lösung vor der Alkoholfällung. Es ist deshalb überraschend, daß sowohl durch Glycerin wie durch verdünnte Säuren nach vorausgegangener Behandlung der Magenschleimhaut mit Alkohol, aus dieser nur ganz unverhältnißmäßig schwach wirkende oder selbst ganz unwirksame Auszüge gewonnen werden; dieses merkwürdige Verhalten des Pepsins (resp. eines Pepsinogens), solange es in den Geweben weilt, verbietet die Mucosa vor der Glycerinextraction erst durch Alkohol zu entwässern.

Diastatische Enzyme sind in analoger Weise durch Glycerin oder Wasser aus den Geweben direct zu extrahiren.

b. Pankreaspulver (nach *Kühne*) zur Trypsinbereitung: Rinderpankreas wird mit kaltem Alkohol und mit Aether im Extractionsapparate so vollkommen erschöpft, daß es nach dem Abdunsten des Aethers eine weiße, leicht zerreibliche, trockne Masse liefert. 1 Gewth. desselben wird mit 5—10 Gewth. einer 0,1 %igen Salicylsäurelösung 3—4 Stunden bei 40° *C.* erhalten, durch ein leinenes Läppchen abgepreßt, wobei das Bindegewebe des Pankreas in Gestalt eines bräunlichen, sehr elastischen Klumpens zurückbleibt und nach dem Abkühlen durch Papier filtrirt. Scheidet sich später

Tyrosin aus, so kann dieses ebenso entfernt werden. Ist die Trypsinmischung vorschriftsmäßig gerathen, so muß sie eine vorher erwärmte Fibrinflocke in weniger als in einer Minute zum Zerfallen bringen und dieselbe in 5 Minuten zu einem dünnen Brei auflösen.

Zur Anstellung von Verdauungsversuchen.

Als ein leicht verdauliches und gleichmäßig zusammengesetztes Eiweiß benutzt man zu den Verdauungsversuchen gewöhnlich das Fibrin, welches im gekochten Zustande von den Enzymen durchgehends schwerer angegriffen wird als im rohen. Wenn eine größere Anzahl von Verdauungsversuchen neben einander von Statten zu gehen hat, führt man dieselben im kleineren Maßstabe aus, — und schon deshalb verdient diese Methode den Vorzug, weil eine einzelne Fibrinflocke zu ihrer Verdauung einer längeren Zeit bedarf als eine große Fibrinmenge. Man bedient sich bei den Versuchen 2 Decim. langer und 2 Ctm. breiter Reagircylinder (sog. Verdauungsröhren), welche in einem Verdauungskessel (doppelt so hoch als



Fig. 5. Verdauungskessel mit dem *Kühne*'schen Brenner. 1/6 nat. Größe.

Fig. 5 einen solchen darstellt) mit eingelegtem, durchbrochenen Boden und aufgesetztem Deckel, dessen Oeffnungen der Weite der Verdauungsröhren entsprechen, mittelst des *Kühne*'schen Brenners oder durch eine passende Anzahl Nachtlichter auf 38—40° *C.* constant erwärmt werden.

Da organisirte und auch structurlose organische Stoffe (z. B. coagulirtes Eierweiß) auf Fibrin in sauren Lösungen einwirken, sind Verdauungsversuche an Fibrin, um streng beweisende zu sein, nicht über ca. 6 Stunden auszudehnen, und Prüfungen der Anwesenheit von diastatischen Enzymen sind aus einem gleichen Grunde nicht einmal über 2 Stunden hinaus fortzusetzen. Bei der Trypsinwirkung kommen Einflüsse dieser Art nicht so in Betracht; wegen der raschen, oft schon nach 6 Stunden eintretenden

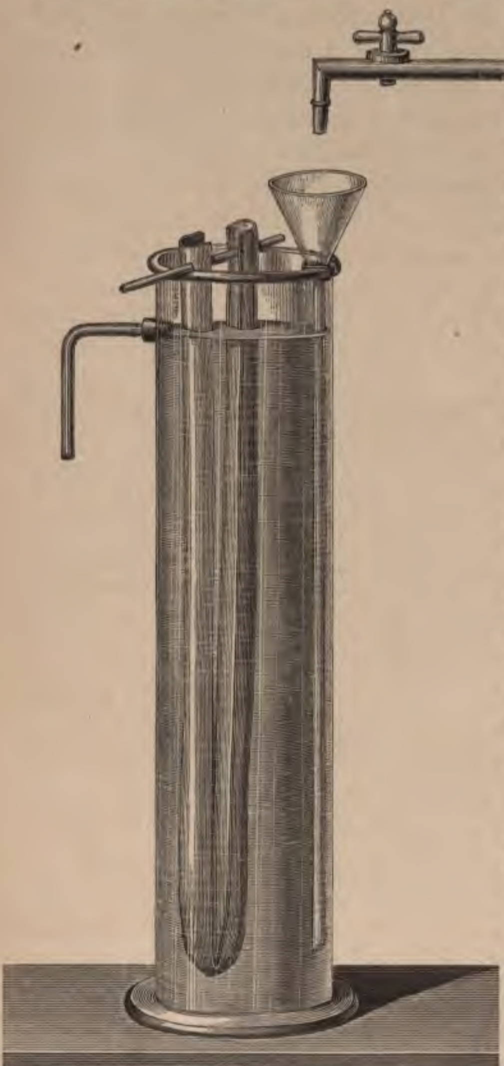
Fäulnißerscheinungen in den tryptischen Verdauungsgemischen ist bei diesen aber eine Desinfection ganz unerläßlich, welche zweckmäßig auch in Pepsinflüssigkeiten nicht unterlassen werden sollte. Alkalische wie neutrale Flüssigkeiten conservirt man dadurch, daß man sie thymolisirt, was durch eine 10%ige alkoholische Thymollösung zu geschehen hat, saure, indem man sie auf einen Gehalt an 0.1—0.2% Salicylsäure bringt. Bei Verdauungsversuchen sind vor allem die Ränder der Gefäße bis zum Flüssigkeitsniveau sauber zu halten; Verunreinigungen an diesen Stellen werden besonders leicht zu Zugstraßen für Bacterieninvasionen.

Alle Controlproben, falls sie solche wirklich sein sollen, sind mit genau demselben Verdauungsgemische anzustellen, aus welchem sich die zu controlirende Portion zusammensetzt; der einzige Unterschied beider Proben darf nur darin bestehen, daß in der einen das eventuell vorhandene Enzym durch anhaltendes Kochen definitiv zerstört wurde, in der anderen dagegen erhalten blieb.

Als günstigsten Säuregrad des Verdauungsgemisches bei der Pepsinverdauung betrachtet man den von 0.1—0.2% HCl. In 2%iger Milchsäure verläuft die Wirkung nicht minder energisch, weit schwächer jedoch in Oxalsäurelösungen. Trypsin wirkt am besten in schwach alkalischen Flüssigkeiten (2% Soda), schwächer ist seine Wirkung in neutralen, sehr behindert in schwach sauren (bis 0.2% HCl). Bei sämmtlichen thierischen Enzymen liegt das Optimum der Wirkung bei nahezu 40° *C.*; das pflanzliche Labenzym und die pflanzliche Diastase (aber nur diese beiden Enzymarten, denn die peptischen und tryptischen der Pflanzen stimmen in dieser Beziehung mit denen der Thiere vollkommen überein) verhalten sich dagegen wesentlich anders (cf. Taf. III.). Kurzes Erwärmen auf ca. 65° *C.* zerstört Trypsin wie Pepsin; die Wirkung besonders des letzteren Enzymes nimmt selbst beim Erwärmen auf 45° *C.* schon sehr erheblich ab. Obgleich das Trypsin, wie gesagt, in schwach sauren Lösungen keineswegs ganz unwirksam ist, so wird es doch bei längerer Digestion mit sauren Flüssigkeiten zersetzt und unwirksam gemacht, ebenso wie das nur in sauren Lösungen wirkende Pepsin durch Digestion mit alkalischen Lösungen zerstört wird. Die peptischen und tryptischen Enzyme aller Thierklassen verhalten sich auch in diesem Punkte gleich, und ihre Zerstörbarkeit durch Säuren resp. durch Alkalien gab unter anderen ein Mittel an die Hand, das vergesellschaftete Vorkommen beider eiweißverdauenden Enzyme in Secreten wie Organen (in den Lebern vieler Wirbellosen) darzuthun und jedes derselben zu isoliren. In Verdauungsgemischen, welche selbst bis auf 0° abgekühlt werden, wird Fibrin von kräftigen Pepsinlösungen noch verdaut.

Am raschesten verläuft die künstliche Verdauung, wenn man bei dem Versuche die bei den Säugethieren verwirklichten Verhältnisse streng befolgt. Gelingt es bei der künstlichen Verdauung schon nicht, einen sehr

ins Gewicht fallenden Uebelstand, die Anhäufung der Verdauungsproducte, zu beseitigen, welcher durch das Resorptionsvermögen der lebenden Magen- und Darmschleimhaut für den natürlichen Verdauungsact nur in untergeordnetem Grade besteht, so lassen sich doch sowohl die natürlichen Bewegungen an den Speiseballen durch ein beständiges Rühren, wie auch die natürliche Körperwärme künstlich nachahmen. Unter diesen Bedingungen gelingt es denn auch, bei Verwendung größerer Fibrinmengen einen überraschenden Effect dem gegenüber zu erzielen, welchen Pepsinsalzsäure an Fibrin in sich selbst überlassenen Verdauungsflüssigkeiten bei gewöhnlicher Temperatur hervorbringt.


Fig. 6. Dialysator nach *Kühne*.

Massenverdauung des Fibrins nach *Kühne*. Um eine rasche Verdauung zu erzielen, verfährt man etwa folgendermaßen:

125 gr rohes, ausgepreßtes Fibrin werden mit 3 Liter 0.2%iger HCl in einer Porzellanschale auf 40° *C.* erwärmt und in dem gleich temperirten Wasser des Verdauungskessels (Fig. 5) auf diesem Temperaturgrade constant erhalten. Ist das Fibrin völlig gallertig geworden, so stellt das Ganze eine schleimige Masse dar, deren Consistenz so bedeutend ist, daß ein unter dem spitzesten Winkel eingesenkter schwerer Glasstab darin nicht mehr dem Gesetze der Schwere folgt. Man fügt nun 2—3 Cbc. des Pepsinglycerins hinzu, rührt kräftig und anhaltend mit einem Holzspatel die gequollene Masse durch; nach etwa 2 Minuten nimmt der vom Holzstabe zu überwindende Widerstand in der Gallerte erheblich ab, und nach 2—3 Minuten ist die ganze Masse so flüssig wie Wasser geworden, — nur Fettflocken und bisweilen auch ganz geringe Fibrinreste, welche nicht vollständig gequollen waren, schwimmen an der Oberfläche. Mit Trypsin ist eine so rapide Fibrinverdauung allerdings noch nicht erreicht.

Man wartet mit der weiteren Verarbeitung der Flüssigkeit nicht lange, damit die Peptonisirung keine zu vollständige wird, und Anti- wie Hemialbumose nachweisbar bleiben. Die Verdauungsflüssigkeit wird mit Ammoniak genau neutralisirt, wobei sich Anti- wie Hemialbumose ausscheiden; aus dem Niederschlage gewinnt man Letztere durch Auskochen mit 5%iger Kochsalzlösung. Zur Reindarstellung der Hemialbumose fällt man ihre Lösung kalt mit Salpetersäure oder unterwirft dieselbe im *Kühne*'schen Dialysator (Fig. 6) bei fließendem Wasser der Dialyse, wobei sich, wenn das Kochsalz fortgeschafft ist, ein großer Theil derselben schon in dem, aus vegetabilischem Pergamentpapiere bestehenden Schlauche flockig ausscheidet. Zur Darstellung der Peptone benutzt man das Filtrat vom Neutralisationsniederschlage, dampft dieses ein, wobei weitere Mengen von Hemialbumose gewonnen werden, und reinigt dasselbe bei stagnirender Wassersäule durch Dialyse in dem angegebenen Apparate.

Schemata der Eiweißspaltung nach *Kühne.*

Albumin

Antigruppe	**Hemigruppe**
Antialbumose (für Syntonine gehalten). In neutralen Flüssigkeiten unlöslich; im gewissen Stadium unfertiger Pepsinverdauung besteht das Neutralisationspräcipitat fast ausschließlich daraus.	**Hemialbumose** (= A-Pepton *Meißner's*), leicht löslich in warmen Salzlösungen (5 %), schwer löslich in kaltem Wasser; indiffusabel.
Antialbumat (= Parapepton *Meißner's*), löslich in verdünnten Mineralsäuren.	
Antialbumid (= Hemiproteïn *Schützenberger's*, z. Th. Dyspepton *Meißner's*), unlöslich in verd. Mineralsäuren, löslich in Soda.	
Antipepton. Diffusabel, weder durch Pepsin noch durch Trypsin zu verändern.	**Hemipepton.** Diffusabel, spaltbar durch Trypsin, unveränderlich für Pepsin.

Schema der Eiweißspaltung durch Säuren.

a) Bei 40° *C.* mit HCl von 0.25 %.	b) Bei 100° *C.* mit SO_4H_2 von 3—5 %.
Albumin (Albuminat) / \\ Antialbumat | Hemialbumose | | Antialbumid | Hemipepton (Antialbumat, Antialbumid: unverdaubar durch Pepsin; in Sodalösung durch Trypsin verdaulich)	Albumin (Albuminat) / \\ Antialbumid Hemialbumose / \\ Hemipepton Hemipepton / \\ / \\ Leucin, Tyrosin etc. Leucin, Tyrosin etc.

Schema der enzymatischen Eiweißspaltung.

Albumin (Albuminat)
/ \
Antialbumose Hemialbumose
/ \ / \
Antipepton Antipepton Hemipepton Hemipepton
/ \ / \
Leucin, Tyrosin etc. Leucin, Tyrosin etc.

(links: Pepsinwirkung — rechts: Trypsinwirkung)

Die Verdaulichkeit der Eiweißstoffe und der Albuminoïde:

	Durch Pepsin:	Durch Trypsin:
Echte Eiweißstoffe	in Peptone umgewandelt	in Peptone, Leucin, Tyrosin etc. gespalten
Collagen	in Peptone umgewandelt	nur in Leimpepton überzuführen, wenn vorher durch Säure gequellt oder durch Wasser von 70° *C.* zum Schrumpfen gebracht.
Tryptocollagen	sehr langsam angegriffen	sehr leicht verdaulich
Elastin	verdaulich	schwerer verdaubar als durch Pepsin
Mucin	unangreifbar	wegen der neutralen oder alkalischen Reaction des Verdauungsgemisches sich lösend; doch auch nicht ganz unverdaulich
Nucleïn, Keratin, Neurokeratin, Amyloïd, Chitin, Hämoglobin bei Abwesenheit von Sauerstoff	unangreifbar	unverdaubar
Oxyhämoglobin		anfangs in Methämoglobin, später in Peptone und Hämatine zu spalten.

Reactionen der unter der Enzymeinwirkung aus den Eiweißsubstanzen entstandenen Zersetzungsproducte:

a) Bei der Pepsinverdauung:

Antialbumose . . . .
Hemialbumose . . .
Anti- / **Hemi-** } **Peptone** . . .

} cf. S. 31 u. 40.

b) Bei der Trypsinverdauung:

Tyrosin, $C_9H_{11}NO_3$ (= Parahydroxyphenyl-α-amidopropionsäure $C_6H_4\langle{}^{OH}_{C_2H_3{-}NH_2{-}COOH}\rangle$).

Feine weiße, seidenglänzende Nadeln, oft unter einander verfilzt; mikroskopisch (Fig. 7) als zarte Nadeln, Garben, Doppelbüschel oder Rosetten erscheinend. Vollkommen rein, unlöslich in Aether wie in Alkohol; schwer löslich in kaltem Wasser (1 Th. in 1900), leichter in kochendem

Synthetisch aus dem Phenylalanin *(Erlenmeyer* u. *Lipp)*.



Fig. 7. Tyrosin.

Leucin, $C_6H_{13}NO_2$ (= Amidocapronsäure $\begin{matrix} C_5H_{10}\text{-}NH_2 \\ | \\ COOH \end{matrix}$). Synthetisch durch Kochen von 2 Th. Valeraldehydammoniak mit 1 Th. Blausäure und überschüssiger verd. HCl nach der Formel:

$$C_{18}H_{33}N_5 + 6\,H_2O = 3(C_6H_{13}NO_2) + 2\,NH_3.$$

(1 : 150). In Alkalien wie verdünnten Säuren ($C_2H_4O_2$ ausgenommen) leicht sich lösend.

Piria'sche Probe: Wird Tyrosin auf einem Uhrglase mit conc. roher SO_4H_2 befeuchtet und auf dem Wasserbade 10—15 Minuten lang erwärmt, so färbt sich die Masse roth (Tyrosinschwefelsäure). Wird alsdann die Flüssigkeit mit Wasser verdünnt, durch Kochen mit viel CO_3Ba überneutralisirt, so erhält man ein Filtrat, welches sich (kalt) auf Zusatz von sehr verdünnter Fe_2Cl_6-Lösung (1 Tropfen Liq. ferri sesquichl. auf etwa 10 Cbc. Wasser) violett färbt. Die Färbung ist nicht sehr haltbar, und ein Ueberschuß des Eisensalzes zerstört sie rasch.

Modificirte *R. Hoffmann*'sche Probe: Löst man Tyrosin in einer möglichst geringen Menge kochenden Wassers auf und setzt, durch Stehen über Quecksilberoxyd säurefrei gemachtes Quecksilbernitrat in Lösung zu, so bildet sich nach einiger Zeit ein weißer Niederschlag, der beim Sieden schwefelgelb wird. Setzt man zu der heißen Lösung NO_2K mit wenig NO_3H, so wird dieselbe schön roth und läßt beim Erkalten einen rothbraunen, flockigen Niederschlag fallen.

Eine Tyrosinlösung mit *Millon's* Reagens gekocht, zeigt bald Rothfärbung und nach einiger Zeit bildet sich ein rother Niederschlag.

Aus thierischen Geweben abgeschieden, krystallisirt das Leucin faſt ausschließlich in knolligen Gebilden, welche Fetttropfen nicht ganz unähnlich, aber weniger glänzend als diese sind. Die Knollen erscheinen entweder ganz hyalin, oder sie lassen einen schaligen Bau, bisweilen auch eine radiale Streifung erkennen (Fig. 8). Reines Leucin löst sich in 27 Th. kalten (17° *C.*) Wassers und in 625 Th. kalten Alkohols (0.82 spec. Gew.), viel löslicher ist es in den kochenden Flüssigkeiten. Aether wie Chloroform lösen es nicht.



Fig. 8. Leucin.

Scherer's Probe: Wird reines Leucin auf einem Platinblech langsam abgedampft, so bleibt ein farbloser, kaum sichtbarer Rückstand, der sich beim Erwärmen mit einem Tropfen NaOH zu einer Oelkugel formt, welche (nach Art des *Leidenfrost*'schen Tropfens) auf dem Bleche rollt, ohne dasselbe zu benetzen.

Leucin in einem trockenen Probirglase über freier Flamme erhitzt, schmilzt z. Th. zu einer braungelben Masse, welche weiße Dämpfe ausstößt, die (ähnlich dem Zinkoxyd) an den kälteren Theilen des Glases zu wolligen Flocken sublimiren. Ein Theil des Leucins lagert sich (ohne vorausgegangenes Schmelzen) nicht selten in rosettenförmig gruppirten Krystallplättchen ab.

Der durch die Bromwasserreaction indicirte Körper.

Auf tropfenweisen Zusatz von Chlorwasser *(Tiedemann* und *Gmelin)* oder besser noch von sehr verdünntem Bromwasser (1—2 Tropfen auf 60 Cbc. Wasser) färbt sich ein tryptisches Verdauungsgemisch zuerst blaßroth, später violett und schließlich dunkelviolett *(Kühne)*. Frischer Pankreassaft gibt die Reaction nicht *(Cl. Bernard)*; möglicherweise wird dieselbe nur durch Tyrosin veranlaßt.

Das fettzersetzende Enzym des Pankreas. Neben Trypsin und Diastase entsendet das Pankreas in seinem Secrete noch ein drittes Enzym, und zwar zur Spaltung der Fette. Für die fettverseifende Wirkung des Pankreas kommen vorzugsweise die zusammengesetzten Glyceryläther der Buttersäure, der Stearinsäure, der Palmitinsäure und der Oleïnsäure in Betracht, aus welchen sich die Fette der Nahrung hauptsächlich zusammensetzen.

$$\left.\begin{array}{l}\text{Trioleïn} = C_3H_5\begin{cases}O\cdot C_{18}H_{33}O\\O\cdot C_{18}H_{33}O\\O\cdot C_{18}H_{33}O\end{cases}\\[2ex]\text{Tributyrin} = C_3H_5\begin{cases}O\cdot C_4H_7O\\O\cdot C_4H_7O\\O\cdot C_4H_7O\end{cases}\end{array}\right\}\text{bei gewöhnlicher Temperat. flüssig}$$

$$\text{Tripalmitin} = C_3H_5\begin{cases}O\cdot C_{16}H_{31}O\\O\cdot C_{16}H_{31}O\\O\cdot C_{16}H_{31}O\end{cases}\quad\text{bei } 36^0\ C.\text{ flüssig,}$$

$$\text{Tristearin} = C_3H_5\begin{cases}O\cdot C_{18}H_{35}O\\O\cdot C_{18}H_{35}O\\O\cdot C_{18}H_{35}O\end{cases}\quad\text{bei } 53^0\ C.\text{ flüssig.}$$

Die Zersetzung der Triglyceride erfolgt in folgender Weise:

$$\underset{\text{Tristearin}}{C_{57}H_{110}O_6} + 3H_2O = \underset{\text{Glycerin}}{C_3H_8O_3} + \underset{\text{Stearinsäure}}{3C_{18}H_{36}O_2}.$$

Unter Einwirkung sämmtlicher homologen Säuren der Fettsäurereihe lassen sich umgekehrt aus dem Glycerin bei einer Temperatur von ca. 200° *C.* in zugeschmolzenen Gefäßen Fette darstellen, und zwar entsprechend den 3 vertretbaren H-Atomen des Glycerins unter Aufnahme von 1, 2 und 3 Aeq. Säure mit Abspaltung von 1, 2 und 3 Mol. Wasser.

Zur Prüfung auf fettzersetzende Enzyme ist ein vollkommen neutral reagirendes Oel erforderlich, welches, da alle käuflichen Fette freie Fettsäuren enthalten, unmittelbar vor den Versuchen (am besten aus Mandel- oder Olivenöl) folgendermaßen darzustellen ist: Olivenöl wird in einer Tiegelschale mit (nicht zu viel) gesättigtem Barytwasser längere Zeit gekocht, nach dem Erkalten das unverseift gebliebene Oel mit Aether ausgezogen, der Aether in einem Scheidetrichter von der unlöslich gebliebenen Masse getrennt und auf warmem Wasser abgedunstet. Ist die Entsäuerung gut gelungen, so darf sich ein Tropfen zugesetzter alkoholischer Rosolsäurelösung bei vorsichtigem Mischen mit dem Oele nicht entfärben, sondern muß seine carminrothe Farbe vollständig beibehalten. Mit diesem Oele führt man die Versuche, welche über die An- oder Abwesenheit eines fettzersetzenden Enzymes entscheiden sollen, am besten derart aus, daß man diese mit dem unverdünnten Secrete oder mit dem möglichst fein zertheilten Gewebe (und nicht etwa mit einem wässerigen Auszuge desselben, mit welchem sich das Oel nicht mischen würde) versetzt. Die Versuche werden im Verdauungskessel bei einer constanten Temperatur von 40° *C.* ausgeführt; eine Entfärbung der zugesetzten Rosolsäure zeigt den Eintritt der Fettverseifung an. Controlproben und mehrfache Wiederholungen der Versuche sind für den Nachweis dieser Enzyme ganz unerläßlich. — Der Pankreassaft soll auch bei neutraler wie schwach saurer Reaction die Fettzerlegung hervorbringen können, beim Kochen aber diese Fähigkeit verlieren.

In Folge der successiven Abspaltung der Fettsäuren wirkt der Pankreassaft zugleich in hohem Maße und andauernd emulgirend auf die Fette ein; denn enthält das zu emulgirende Fett freie Fettsäure und reagirt das Fluidum zugleich alkalisch, so erfolgt die Emulgirung äußerst schnell. Ein Tropfen Leberthran, der stets etwas freie Fettsäure führt, in 0.3%ige Sodalösung gebracht, zerstäubt rasch in feinste Emulsionskörnchen (*Gad*). Es bildet sich an der Oberfläche des Oeltropfens zuerst eine zarte Seifenhaut, diese löst sich aber schnell auf, und es werden dabei kleine Tropfen abgerissen. Die frische Fläche bekleidet sich auf's Neue mit einer Seifendecke u. s. f. Die günstigsten Bedingungen für das Zustandekommen der Emulsion sind diejenigen, bei denen die gebildeten Seifen nicht zu leicht und nicht zu schwer löslich sind, sodaß sich zwar Seifenmembranen um die Fetttropfen bilden, aber nur solche von äußerster Zartheit. — Thierische Fette liefern leichter eine Emulsion als pflanzliche; Ricinusöl überhaupt gar keine.

Die Galle ist, je nachdem der rothe (Bilirubin) oder der grüne (Biliverdin) Farbstoff in ihr vorherrscht, eine gelbbraun bis dunkelgrün gefärbte Flüssigkeit von süßlich stark bitterem Geschmack, von moschusartigem Geruch und ausnahmslos von alkalischer Reaction. Sie spielt eine wichtige Rolle bei der Ueberführung der Fette in eine feinkörnige Emulsion und bei der Erhaltung derselben in diesem Zustande, in welchem die Fette zum Durchtritt durch die Cylinderzellen des Dünndarmes besonders befähigt sind. Wenn sich bereits vorhandene fette Säuren in Galle lösen, so werden die gallensauren Salze zerlegt, die Gallensäuren werden frei, und es bildet das Alkali der zerlegten gallensauren Salze mit den Fettsäuren leicht lösliche Seifen. Letztere sind in der Galle löslich und vermögen nun ihrerseits die emulgirende Kraft der Galle insofern zu erhöhen, als eine einmal gebildete Emulsion sich in Seifenlösung besser hält als in Wasser. Außerdem kann die Galle die Bedingungen für die Bildung der Emulsion insofern reguliren, als sie die Fällung der bei der Emulgirung gebildeten Seifen durch Kochsalz erschwert und dadurch für die zur Emulgirung nöthige Zartheit der Seifenmembran auch bei Gegenwart von Kochsalz im Darme sorgt. — Außerdem besitzt die Galle die Eigenschaft, Substanzen (Sehpurpur) zu lösen, für welche kein anderes Lösungsmittel aufgefunden werden konnte.

Die Bestandtheile der Galle sind:

1. Schleim,
2. die gepaarten Gallensäuren, Glyko- und Taurocholsäure, bei den Landsäugethieren an Na, bei den Meerfischen merkwürdigerweise an K gebunden. Diesen beiden Säuren gesellen sich bei einigen Thieren noch andere (Anthropocholalsäure, Chenotaurocholsäure, Hyoglykochol- und Hyotaurocholsäure) hinzu oder vertreten jene,
3. Gallenfarbstoffe (Bilirubin und Biliverdin),
4. Cholestearin und
5. anorganische Stoffe, von welchen besonders reichliche Eisenmengen namhaft zu machen sind, die schon in der frischen Galle die gewöhnlichen Eisenreactionen geben.

***Plattner's* krystallisirte Galle:** Nachdem die Galle auf $^1/_4$ ihres Volumens eingedampft, alsdann mit frischer Thierkohle im Ueberschuß verrieben und bei 100° *C.* vollkommen entwässert ist, wird der noch warme Gallenbrei in einem Kolben mit absolutem Alkohol übergossen und nach längerer Digestion und Schütteln filtrirt. Das klare, ungefärbte Filtrat gibt, wenn die Mischung keine Spur von Wasser enthielt, auf Zusatz von viel Aether sogleich einen aus mikrosk. Krystallen bestehenden pulverigen Niederschlag. Im entgegengesetzten häufigeren Falle entsteht zuerst eine milchige Trübung, die sich rasch harzartig absetzt und nach einigen Tagen sich in schöne, große, warzige Gruppen seidenglänzender Krystallnadeln umwandelt.

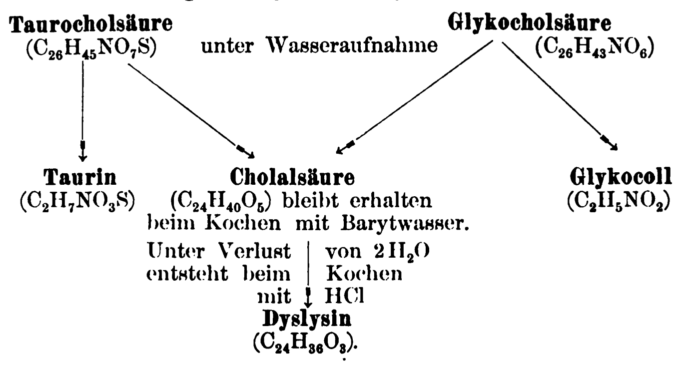
Aus der ätherisch alkoholischen Lösung, aus welcher sich die krystallisirte Galle abgesetzt hat, läßt sich durch Verdunsten das Cholestearin gewinnen.

Trennung der Gallensäuren nach *Strecker*: Die wässrige Lösung der krystallisirten Galle gibt mit Bleizucker einen schweren, weißen Niederschlag von glykocholsaurem Blei, welcher abfiltrirt, mit wenig Wasser ausgewaschen, in Alkohol (in welchem die in Wasser schwer lösliche Glykocholsäure, die es abzuscheiden gilt, leicht sich löst) suspendirt und durch Einleiten von SH_2 zersetzt wird = Glykocholsäure.

Das Filtrat vom Bleiglykocholatniederschlage enthält das taurocholsaure Natrium, welches durch Bleiessig pflasterartig gefällt wird. Dieser Bleiniederschlag wird ebenfalls in Alkohol gelöst und mit überschüssiger calcinirter Soda auf dem Wasserbade zur Trockne eingedampft. Beim Aufnehmen des Trockenrückstandes mit absolutem Alkohol geht das taurocholsaure Natrium allein in Lösung, während das Bleicarbonat und unzersetzt gebliebene Soda ungelöst zurückbleiben. Aus der alkoholischen Lösung wird das Natriumsalz durch Aether gefällt; die anfangs harzige Masse verwandelt sich nach ein oder mehreren Tagen in seidenglänzende Krystallnadeln. Durch Umwandlung in das Bleisalz, Fällen seiner alkoholischen Lösung durch SH_2 und Verdunsten des Alkohols bei niederer Temperatur gewinnt man als syrupöse Masse die sehr schwer krystallisirbare Taurocholsäure.

Modificirte *Hüfner*'sche Methode zur Abscheidung der Glykocholsäure: 40 Cbc. frischer Rindsgalle werden mit 2 Cbc. der reinen starken HCl (1.17 spec. Gew.) in einem fest verschließbaren Glascylinder gemischt und alsdann mit etwa 5 Cbc. Aether kräftig durchgeschüttelt. In glykocholsäurereichen Gallen beginnt (bei niedriger Temperatur, und nur bei dieser!) die Krystallisation der Glykocholsäure schon nach wenigen Stunden, bei glykocholsäurearmen Gallen bedarf es dagegen einer vorhergegangenen Concentration derselben durch Eindampfen auf dem Wasserbade.

Spaltung der Gallensäuren durch 6-stündiges Kochen mit roher Salzsäure oder mit gesättigtem Barytwasser nach *Strecker*:



Reactionen der einzelnen Gallenbestandtheile und ihrer Derivate:

Cholate

Pettenkofer's Gallensäurereaction: Galle resp. eine Gallensäurelösung werden in einem Probirrohre unter Abkühlen solange mit conc. SO_4H_2 versetzt, bis die anfangs sich ausscheidenden Gallensäuren wieder in Lösung gegangen sind. Darauf fügt man einige Tropfen einer 10%igen Rohrzuckerlösung hinzu und erwärmt das Probirröhrchen in einem Becherglase, welches durch das Wasser eines Verdauungskessels auf constant 70° *C.* erhalten wird. Oft erweist es sich als zweckmäßig, den SO_4H_2-Zusatz von Zeit zu Zeit zu wiederholen und kleinere Proben der Flüssigkeit etwas höher zu temperiren. Bald stellt sich dann eine prächtige Purpurfarbe ein, welcher sich später ein grüner Fluorescenzton hinzugesellt.

Die violette Purpurfärbung sowie der Dichroïsmus der Flüssigkeit sind so charakteristisch, daß, wenn die Probe eine gelungene war, gar keine Verwechslung mit ähnlichen Farbenreactionen (bei welchen die Flüssigkeit meist rothbraun wird) möglich sein kann. Ueberdies ist das Spectrum der Purpurlösung (cf. Spectraltafel Nr. 11), wenn schon in verschiedenen Stadien der Säureeinwirkung ein wechselndes, doch ein sehr bestimmtes.

Dyslysin

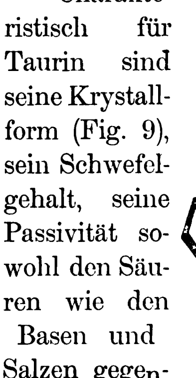
Das Dyslysin ist eine amorphe, weiße, bei 140° *C.* schmelzende Masse.

Taurin

(= Isäthionsäureamid $\left(\begin{matrix} CH_2\text{-}NH_2 \\ | \\ CH_2\cdot SO_2\cdot OH \end{matrix}\right)$. Synthetisch dargestellt aus dem chlorsulfäthylsauren Ammonium durch stundenlanges Erhitzen auf 100° *C.* mit conc. Salmiakgeist. Formel:

$$\begin{matrix} CH_2\cdot CH_2\cdot Cl \\ | \\ SO_3\cdot NH_4 \end{matrix} + NH_3 = \begin{matrix} CH_2\text{-}NH_2 \\ | \\ CH_2\cdot SO_3H \end{matrix} + NH_4Cl.$$

Charakteristisch für Taurin sind seine Krystallform (Fig. 9), sein Schwefelgehalt, seine Passivität sowohl den Säuren wie den Basen und Salzen gegenüber.



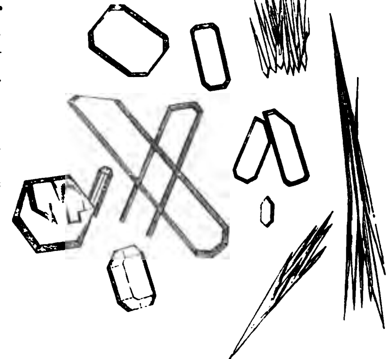


Fig. 9. Taurin.

Glykocoll s. Glycin

(= Amidoessigsäure [?])

$\begin{matrix} CH_2NH_2 \\ | \\ COOH \end{matrix}$. Glycin verbindet sich sowohl mit Säuren wie mit Alkalien (welchem Verhalten eine Verdoppelung seiner Formel:

$$\begin{matrix} CH_2\cdot(NH_3)O\cdot CO \\ | \qquad\qquad | \\ CO\cdot O(NH_3)\cdot CH_2 \end{matrix}$$

Ausdruck geben würde). Synthetisch dargestellt durch stundenlanges Erhitzen von JH in einem mäßigen Strome von Cyangas:

$$\left.\begin{matrix} CN \\ | \\ CN \end{matrix}\right\} + 5JH + 2H_2O = \begin{matrix} CH_2NH_2 \\ | \\ COOH \end{matrix} + NH_4J + 2J_2$$

oder durch Einwirkung von Ammoniak auf Essigsäure.

Eine kochende Glykocolllösung nimmt $Cu(OH)_2$ auf; beim Erkalten scheidet sich aus der blauen conc. Lösung Glykocollkupfer in schönen dunkelblauen, in Alkohol unlöslichen Nadeln ab:

$$(C_2H_4NO_2)_2Cu + H_2O \text{ oder } \begin{matrix} CH_2\text{-}(NH_2)O\cdot CO \\ | \quad\ | \quad\ | \\ Cu \\ | \quad\ | \quad\ | \\ CO\cdot O(NH_2)\text{-}CH_2 \end{matrix} + H_2O.$$

Es löst sich in Alkalilaugen, indem es wahrscheinlich in die Verbindung

$$\begin{matrix} CH_2\text{—}(NHNa)\cdot O\cdot CO \\ | \quad\ | \quad\ | \\ Cu \\ | \quad\ | \quad\ | \\ CO\cdot O\cdot(NHNa)\text{—}CH_2 \end{matrix}$$

übergeht.

Cholestearin,

$C_{25}H_{42}O$.

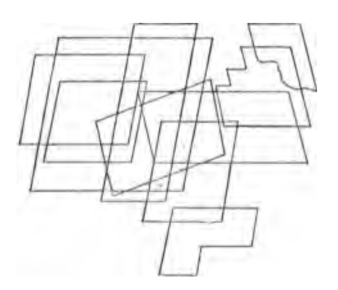


Fig. 11. Cholestearin.

Durch conc. SO_4H_2 wird Cholestearin in eine rothe Masse verwandelt, welche auf Wasserzusatz grün wird.

Fügt man zu Cholestearinkrystallen etwas nicht zu concentrirte SO_4H_2 und dann Jod, so färben sich dieselben violett, blau, grün, roth, gelb und schließlich braun.

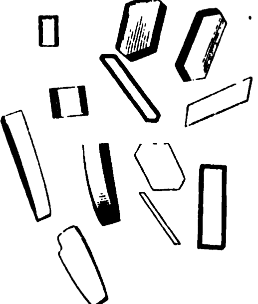


Fig. 10. Glykocoll.

Verreibt man Cholestearin mit conc. SO_4H_2 und fügt Chloroform hinzu, so erhält man eine blutroth bis violett gefärbte Lösung, welche an der Luft bald wieder verblaßt, indem das Roth in Violett, Blau und Grün übergeht. Rauchende Salpetersäure ruft dieses Farbenspiel fast augenblicklich hervor.

Löst man Cholestearin in Chloroform und fügt das gleiche Volum conc. SO_4H_2 hinzu, so wird die Lösung blutroth, dann purpurfarbig, später blau und grün, schließlich gelb (eine Spur von Wasser entfärbt die Lösung momentan). Die untere Schwefelsäureschicht zeigt eine grüne Fluorescenz und wird, mit Eisessig verdünnt, purpurfarbig, ohne die grüne Fluorescenz zu verlieren.

Verdampft man eine Spur von Cholestearin mit einem Tropfen roher Salpetersäure auf einem Porzellantiegeldeckel zur Trockne, so hinterbleibt ein gelber Fleck, welcher mit NH_3 roth, durch NaOH nicht wesentlich verändert wird.

Mit Fe_2Cl_6 und etwa der doppelten Salzsäuremenge auf einem Porzellantiegeldeckel gelinde erwärmt, färbt sich ziemlich reines Cholestearin röthlich, violett und später bläulich.

Gallenfarbstoffe



Fig. 12. Verlauf der *Gmelin*'schen Gallenfarbstoffreaction.

Gmelin's Gallenfarbstoffreaction: Läßt man zu einer Flüssigkeit, welche Gallenfarbstoffe enthält, nachdem man dieselbe mit wenig SO_4H_2 gemischt hat, gewöhnliche rohe NO_3H derart hinzufließen, daß die Säure, ohne sich mit der Lösung zu mischen, zu Boden sinkt, so tritt, von der Berührungsfläche beider Flüssigkeiten ausgehend, ein Farbenwechsel ein, welcher in Fig. 12 seinen Ausdruck findet.

Das Bilirubin ist in Wasser unlöslich, nur sehr wenig löslich in Alkohol oder Aether; Chloroform, Benzol, Schwefelkohlenstoff, kochendes Terpentin und heiße fette Oele lösen es leicht. Krystallisationsfähig.

Das Biliverdin ist in Wasser, Aether wie in Chloroform unlöslich, in Schwefelsäure und Alkohol mit blaugrüner, in Alkalilaugen mit grüner Farbe löslich. Amorph.

Das Biliverdin ist in seinem Vorkommen nicht auf die Galle beschränkt, es wurde auch in der Hundeplacenta, in den blauen und grünen Vogeleierschalen nachgewiesen.

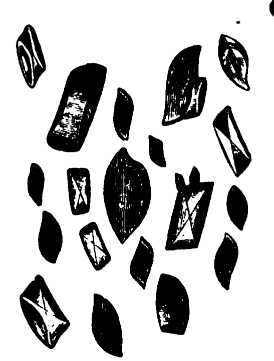


Fig. 13. Krystalle des Bilirubins aus Schwefelkohlenstoff abgeschieden.

Choletelin. Saure alkoholische Choletelinlösungen zeigen einen Spectralstreifen zwischen b und F, der fast genau bis an F grenzt. In dem Spectrum der alkalischen Lösungen erscheint dagegen ein Spectralband erst nach Chlorzinkzusatz; dasselbe reicht ungefähr von der Mitte zwischen E und b bis zur Mitte zwischen b und F.

Pathologische Concremente der Galle.

Die leichten, weißen und wachsglänzenden Gallensteine bestehen vorzugsweise aus Cholestearin, die braunrothen aus Calciumverbindungen des Bilirubins; kleine schwarz gefärbte enthalten meist auch etwas Cu. Die polyedrischen Formen, welche die Concremente gewöhnlich zeigen, wenn sich mehrere derselben in der Blase vorfanden, werden, wie der ununterbrochene Verlauf der einzelnen Schichten im ganzen Umfange des Steines beweist, ausschließlich durch die Plasticität des Materials bedingt, welches den Stein vergrößern half. Nur außerordentlich selten zeigt ein stellenweises Absetzen oberflächlich oder tiefer (später von neuen Ansatzstoffen allseitig umlagerter) gelegener Schichtungen, daß der Facettenbildung eine rein mechanische Ursache (ein gegenseitiges Sichabschleifen der Steine) zu Grunde lag.

Analyse der Gallensteine.

Die pulverisirten Massen werden zur Entfernung der Gallenreste mit Wasser ausgekocht und der Rückstand mit Aetheralkohol (1 : 1) vollständig extrahirt.

Lösung: Cholestearin, krystallisirend aus der conc. Lösung beim Erkalten.

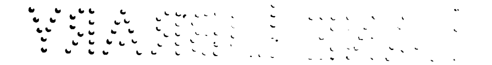
Niederschlag mit HCl übergossen (CO_2 Entwicklung bei Anwesenheit von CO_3Ca) und damit ausgezogen:

Rückstand: Bilirubin (durch wiederholtes Auflösen in Chloroform und Fällen mit Aetheralkohol zu reinigen).

Lösung wird in einem Porzellantiegel zur Trockne verdampft, der Rückstand geglüht, die Asche mit einer geringen Menge von verd. HCl aufgenommen und die Lösung alsdann auf unorganische Stoffe (Cu, Fe, Ca, Mg, PO_4H_3) geprüft.

Anhang:
Darstellung des Glykogens aus der Leber.

Um sich davon zu überzeugen, daß der Glykogengehalt der Leber mit dem Ernährungszustande des Thieres eng zusammenhängt, decapitirt man zwei gleich große Kaninchen, von welchen das eine 4 oder 5 Tage gehungert hat, das andere dagegen seit 2 Tagen mit rothen Rüben oder Reis sehr reichlich gefüttert ist. Die Lebern werden sofort herausgenommen, und jede gesondert in folgender Weise verarbeitet:



Das Organ wird in mehrere Stücke zerschnitten, und so die meiste Blutmenge daraus entfernt; darauf in einem, auf 100° *C.* erwärmten Stahlmörser, dessen Boden mit heißem Sande bedeckt ist, geworfen, mit dem Sandpulver rasch verrieben und in einer Stielschale aus Porzellan mit etwa dem 20fachen Volum siedenden Wassers ausgekocht. Das Auskochen wird mit neuen Wasserportionen solange wiederholt, bis in dem Auszuge durch die Jodreaction (cf. S. 21) kein Glykogen mehr nachzuweisen ist. Die gesammelten Flüssigkeiten werden nach dem Erkalten durch abwechselndes Hinzusetzen von HCl und $J_2Hg.JK$ (durch Sättigen einer warmen JK-Lösung mit J_2Hg zu erhalten) von den Eiweißstoffen gereinigt, filtrirt und durch Eindampfen auf dem Wasserbade concentrirt. Man fügt zu der Flüssigkeit solange absoluten Alkohol hinzu, als sich noch Glykogen ausscheidet, filtrirt dieses ab, wäscht (bis das Filtrat ammoniakalisirte Kalilauge nicht mehr trübt) mit 60%igem Weingeist, später mit absolutem Alkohol, einige Male mit Aether, schließlich abermals mit absolutem Alkohol aus und läßt die Substanz auf dem Filter in einem Schwefelsäureexsiccator trocknen. Nach dem Verdunsten des Alkohols bleibt das Glykogen als ein schneeweißes, lockeres Pulver zurück.

Die Resultate beider Versuchsreihen werden stets sehr von einander abweichen; die Leber des gefütterten Thieres wird eine reiche Ausbeute an Glykogen (bei mittelgroßen Kaninchen etwa 5 Gramm) ergeben, die des gehungerten kaum darstellbare Spuren davon.

Die Inhaltsmassen des Dickdarmes.

Vorwiegend im Dickdarme, aber auch schon im Dünndarme, entstehen unter Mitwirkung von Mikroorganismen aus der aufgenommenen Nahrung wie aus den Darmsecreten eine Anzahl von Substanzen, die keineswegs Producte einer enzymatischen Verdauung sind. Die bemerkenswerthesten dieser Stoffe dürften das Indol und das Hydrobilirubin sein; Ersteres ein Spaltungsproduct der Eiweißstoffe, Letzteres aller Wahrscheinlichkeit nach durch Reduction aus den Gallenfarbstoffen entstanden. Beide Substanzen unterliegen normal einer theilweisen Resorption und einer nachfolgenden Ausscheidung durch die Nieren; dabei geht das Indol in indoxylschwefelsaures Kalium über, das Hydrobilirubin bleibt hingegen unverändert oder erfährt vielleicht auch eine Umwandlung in sein zugehöriges Chromogen, aus welchem es leicht zu regeneriren ist. Sehr reichliche Indolmengen werden bei einer Undurchgängigkeit des Dünndarmes (weniger des Dickdarmes) von den Geweben aufgenommen, während der Gehalt des Harnes an Hydrobilirubin (hauptsächlich wohl anderen Ursprunges als dasjenige in den Fäces) sich besonders bei Fieberkranken erheblich steigert.

Reactionen des Indols und des Hydrobilirubins:

Indol (cf. Tafel auf S. 53):

Nachdem die zu untersuchende Flüssigkeit in einem kleinen Porzellantiegel durch HCl stark angesäuert ist, legt man in dieselbe ein mit conc. roher HCl getränktes, gewöhnliches Streichzündhölzchen, an dem das phosphor- und schwefelhaltige Ende zuvor entfernt wurde; bei Anwesenheit einigermaßen beträchtlicherer Indolmengen färbt sich dasselbe sofort röthlich, bald intensiv kirschroth. Bei Vorhandensein von Spuren des Körpers bleibt es bei einer schwach röthlichen Färbung des Fichtenspanes.

Setzt man zu einer indolhaltigen Flüssigkeit salpetrige Salpetersäure (darzustellen, indem man conc. rohe NO_3H mit Rohrzucker solange kocht, bis sich braunrothe Dämpfe von NO_2 zu entwickeln beginnen), so färbt sich dieselbe nach einem gewissen Zusatze der Säure stark roth.

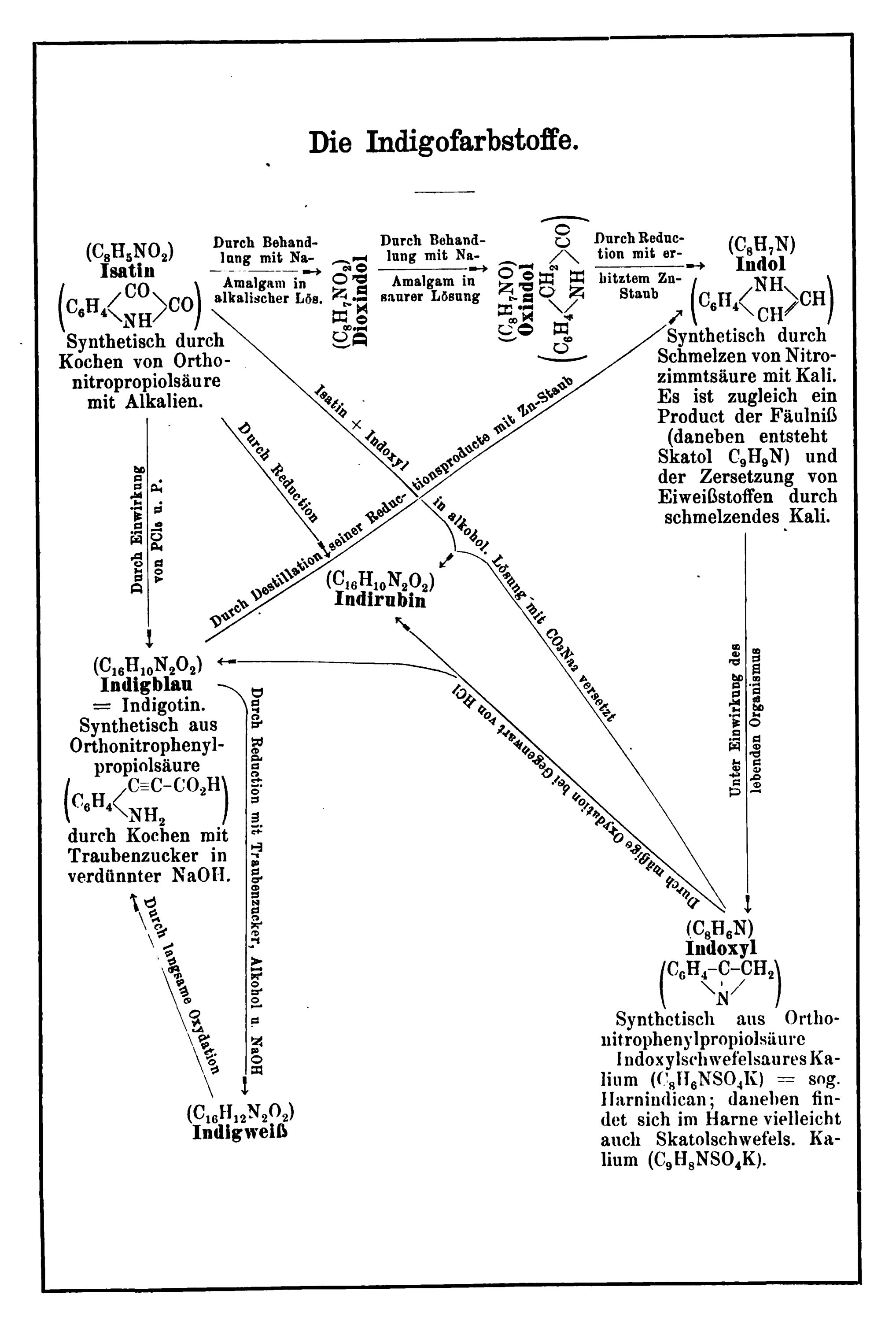
Indol und Pikrinsäure, beide in Benzol gelöst, scheiden beim Vermischen lange, rothe, in der kalten Flüssigkeit schwer lösliche, stark glänzende Nadeln von pikrinsaurem Indol aus.

Hydrobilirubin. Amorph; wenig löslich in Wasser, leicht in alkalischen Flüssigkeiten, Chloroform, Alkohol und in Aetheralkohol, weniger leicht löslich in Aether und Benzol. Säuren fällen seine alkalischen Lösungen nur unvollständig.

Aus Hydrobilirubinlösungen fällen, nach unvollständiger Neutralisation mit NH_3, Zinksalze basisches Salz, welches sich in überschüssigem NH_3 mit rosenrother Farbe und schön grüner Fluorescenz auflöst.

Die Entstehungsweise des Hydrobilirubins aus Gallen- und Blutfarbstoffen wird aus der Tafel auf S. 58 ersichtlich, das spectroskopische Verhalten seiner sauren, neutralen oder alkalischen Lösungen aus der Spectraltafel.

In Schleim- und eiweißhaltigen Excrementen deutete öfters eine auf Zusatz von Chlorwasser entstehende rosenrothe Färbung auf die Anwesenheit des bei der Trypsinverdauung auftretenden Körpers (Tyrosin) hin; andere derartige Fäcalmassen sah man schon beim Stehen an der Luft röthlich werden, und *Liebig* wies in einer «schleimigen Darmentleerung» Alloxan nach. Massenhaft scheinen Tyrosinkrystalle in den fettreichen Stuhlentleerungen von Gelbsüchtigen vorzukommen *(Gerhardt)*. Bei Urämie findet sich in den Excrementen bisweilen Harnstoff; Harnsäure wurde in den Darmcontenten noch nicht gefunden.



Die Indigofarbstoffe.
(C8H5NO2)
Isatin
(C6H4<CO<NH>CO)
Synthetisch durch Kochen von Orthonitropropiolsäure mit Alkalien.
Durch Behandlung mit Na-Amalgam in alkalischer Lös.
(C8H7NO2) Dioxindol
Durch Behandlung mit Na-Amalgam in saurer Lösung
(C8H7NO) Oxindol
(C6H4<CH2>CO<NH)
Durch Reduction mit erhitztem Zn-Staub
(C8H7N)
Indol
(C6H4<NH>CH<CH>CH)
Synthetisch durch Schmelzen von Nitrozimmtsäure mit Kali. Es ist zugleich ein Product der Fäulniß (daneben entsteht Skatol C9H9N) und der Zersetzung von Eiweißstoffen durch schmelzendes Kali.
Isatin + Indoxyl in alkohol. Lösung mit CO3Na2 versetzt
Durch Destillation seiner Reductionsproducte mit Zn-Staub
Durch Reduction
Durch Einwirkung von PCl5 u. P.
(C16H10N2O2)
Indirubin
(C16H10N2O2)
Indigblau
= Indigotin.
Synthetisch aus Orthonitrophenylpropiolsäure
(C6H4<C≡C-CO2H<NH2)
durch Kochen mit Traubenzucker in verdünnter NaOH.
Durch Reduction mit Traubenzucker, Alkohol u. NaOH
Durch mäßige Oxydation bei Gegenwart von HCl
Unter Einwirkung des lebenden Organismus
Durch langsame Oxydation
(C16H12N2O2)
Indigweiß
(C8H6N)
Indoxyl
(C6H4-C-CH2 N)
Synthetisch aus Orthonitrophenylpropiolsäure
Indoxylschwefelsaures Kalium (C8H6NSO4K) = sog. Harnindican; daneben findet sich im Harne vielleicht auch Skatolschwefels. Kalium (C9H8NSO4K).

Das Blut.

Die Bestandtheile des Blutes.

Pferdeblut auf 0° abgekühlt, oder frisch aus den Gefäßen aufgefangenes Hundeblut mit ¹/₃ Vol. gesättigter Bitter- oder Glaubersalzlösung vorsichtig gemischt, zerlegt sich in:

- Flüssigkeit: **Blutplasma.** Dieses wird mit dem 10fachen Volum Wasser verdünnt, dann geschlagen und einige Zeit stehen gelassen:
  - Niederschlag: **Fibrin.**
  - Lösung: **Blutserum.** Mit dem doppelten Volum Wasser verdünnt und mit SO_4Mg gesättigt:
    - Niederschlag: **Serumglobulin.** In 10%iger ClNa-Lösung gelöst, tritt bei ca. 75° *C.* Coagulation ein.
    - Lösung: **Serumalbumin,** bei ca. 70—73° *C.* coagulirend.
- Bodensatz: **Blutkörperchen.** Diese bestehen aus:
  - **Hämoglobin.** Ueber die Reindarstellung des Hämoglobins in Krystallen vgl. S. 33.
  - **Stroma.** Durch Gefrieren, reichlichen Wasserzusatz etc. vom Hämoglobin und von den übrigen löslichen Bestandtheilen der Blutkörperchen zu trennen.

Verhalten des Hämoglobins und seiner Zersetzungsproducte.

Chemische Veränderungen des Hämoglobins vgl. Tafel auf S. 58.

Nachweis durch die *Teichmann*'sche Häminprobe: Jedes Object, mit welchem diese Probe angestellt werden soll, muß in einen trocknen Zustand übergeführt werden; denn mit flüssigem Blute gelingt die Probe nicht, selbst aber mit gekochtem, wenn dieses zuvor getrocknet wurde. Ein kaum stecknadelkopfgroßes Stückchen getrockneten Blutes ist für die Reaction vollkommen ausreichend. Man mischt das Blutpulver mit einer Spur fein pulverisirten Kochsalzes, bringt das Gemisch auf einen Objectträger und befeuchtet dasselbe mit möglichst viel Eisessig, entfernt darauf fast alle Essigsäure durch vorsichtiges Erwärmen des Glases über freier Flamme, bedeckt das Präparat mit einem Deckgläschen und kühlt langsam ab. War Blut zugegen, so sieht man unter dem Mikroskope das Sehfeld mehr oder weniger erfüllt von den Hämin-



Fig. 14. Hamatoïdinkrystalle.



Fig. 15. Häminkrystalle.

krystallen, die zwischen farblosen Krystallen von Kochsalz, Natriumacetat und farblosen Schollen von Acidalbumin lagern.

Spectroskopisches Verhalten des Hämoglobins und seiner Derivate vgl. Spectraltafel.

Anweisung zur spectralanalytischen Untersuchung[1]), insbesondere zu der des Blutfarbstoffes und seiner Abkömmlinge.

1. Nachdem der Spectralapparat vollkommen horizontal gestellt und der vom Heliostaten oder von der Beleuchtungsflamme ausgehende Lichtkegel auf den eingestellten Spalt des Collimatorrohres genau senkrecht gerichtet ist, werden bei scharfer Einstellung des Fernrohres auf Skala wie Spalt die *Fraunhofer*'schen Linien abgelesen, was vor jeder Bestimmung, wenn irgend einer der 3 Tuben inzwischen eine Verschiebung erfahren haben sollte, zu wiederholen ist.

2. Da viele thierische Farbstoffe beim Aufbewahren (durch Oxydation, Wasser- und Lichteinwirkung) Veränderungen unterliegen, die Spectralverhältnisse für ein und dasselbe Pigment in verschiedenen Lösungsmitteln oft nicht die gleichen sind, so hat man alle Farbstofflösungen möglichst frisch zu untersuchen und zu bemerken, welches Lösungsmittel angewendet wurde.

---

[1]) Es gibt vier Arten von Spectren:

1. Das continuirliche Spectrum ist ein farbiges Band, dessen Farben ohne Unterbrechung in einander übergehen und nach *Newton's* Reihe geordnet sind (Licht selbstleuchtender fester und flüssiger Körper).

2. Das Streifen- oder Linienspectrum besteht aus einzelnen farbigen Streifen oder Linien, die nach *Newton's* Reihe geordnet sind (Licht glühender Dämpfe und leuchtender Gase in elementarem Zustande, die in dünnen Schichten oder in starker Verdünnung leuchten).

3. Das Bandenspectrum besteht aus breiten Farbenstreifen, die an Lichtstärke ab- und zunehmen und nach *Newton's* Reihe geordnet sind (Licht gas- oder dampfförmiger chemischer Verbindungen oder solcher Elemente, die in dicken Schichten oder in verdichtetem Zustande leuchten).

4. Das Absorptionsspectrum besteht in einem, dem continuirlichen sonst gleichen Spectrum, dessen Continuität aber stellenweise unterbrochen ist:

a) durch dunkle Linien (Licht leuchtender fester oder flüssiger Körper, die von einer weniger hellen Gashülle umgeben sind).

Die dunklen Linien stehen genau an den Stellen, an welchen das Spectrum des Gases, wenn dieses selbstleuchtend wäre, helle Linien enthalten würde; das erklärt sich nach dem *Kirchhoff*'schen Absorptionsgesetze dadurch, daß ein nichtleuchtender oder lichtschwacher Körper dieselbe Farbe absorbirt, welche er in lichtstarkem oder selbstleuchtendem Zustande emittirt.

b) durch breite, dunkle Streifen oder Felder (Licht, welches durch feste oder flüssige Körper hindurchgetreten oder von solchen reflectirt worden ist).

3. Bei Untersuchungen von gefärbten Flüssigkeiten oder gefärbten Geweben verdient nicht nur die Lagebestimmung der einzelnen Absorptionsbänder Beachtung, sondern in gleichem Maße auch das Anwachsen und Abnehmen der einzelnen Bänder bei wechselnder Concentration oder Schichtendicke der Lösung, die verschiedene



Fig. 16. *Hermann's* **Hämoskop.**

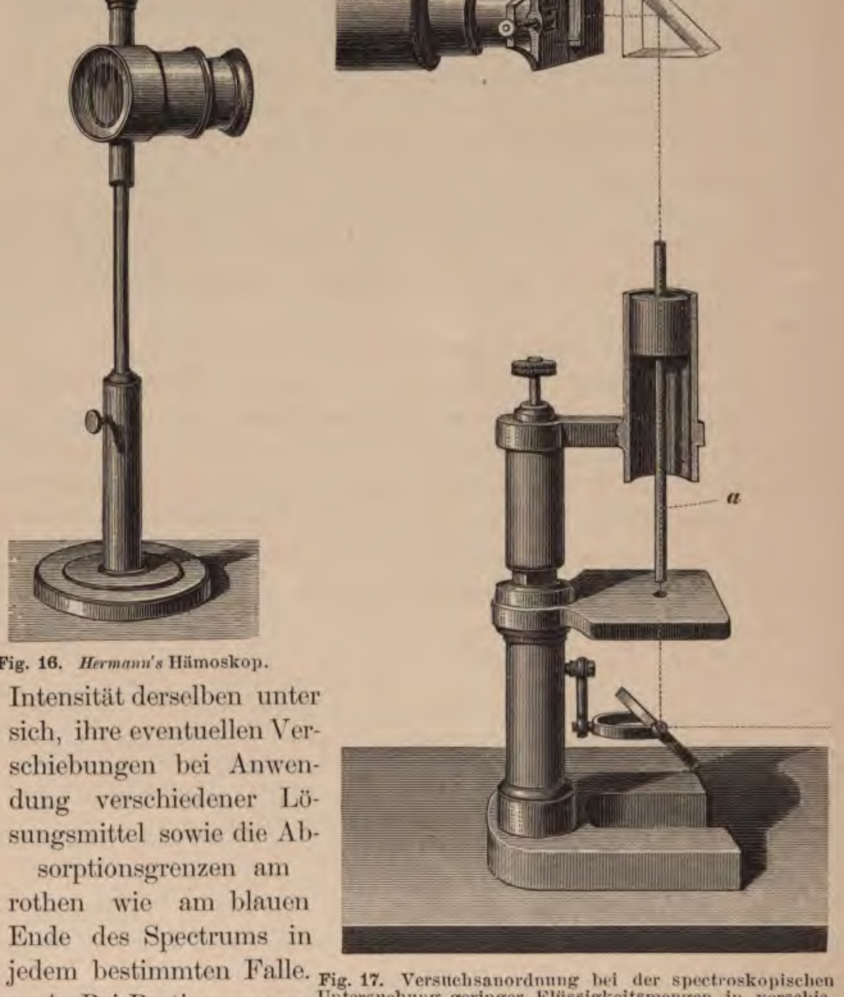


Fig. 17. Versuchsanordnung bei der spectroskopischen Untersuchung geringer Flüssigkeitsmengen in verschiedener Schichtendicke (nach *Kühne*). a = Oben offene, unten durch eine plangeschliffene Glasscheibe geschlossene Metallröhre. b = Collimatorrohr des Spectralapparates.

Intensität derselben unter sich, ihre eventuellen Verschiebungen bei Anwendung verschiedener Lösungsmittel sowie die Absorptionsgrenzen am rothen wie am blauen Ende des Spectrums in jedem bestimmten Falle.

4. Bei Bestimmungen von Linien am blauen Ende des Spectrums bedient man sich als Beleuchtungsquelle ausnahmslos des electrischen Lichtes oder (unter Anwendung eines Heliostaten) hellen Sonnenlichtes; leuchtende Gase sind zu arm an blauen Strahlen, als daß

sie zu derartigen Bestimmungen in Anwendung gebracht werden könnten.

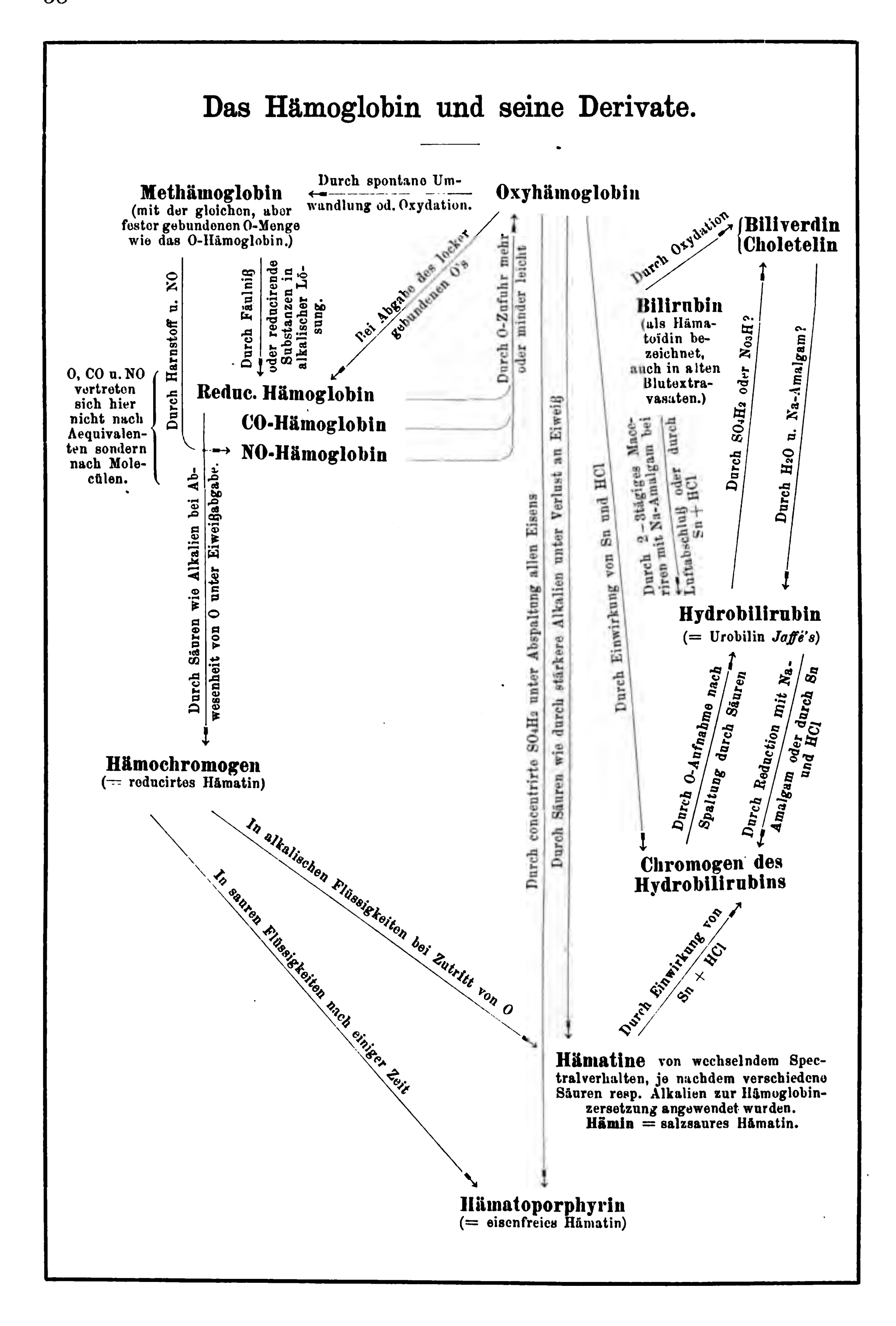
5. Bei allen Ablesungen müssen die *Fraunhofer*'schen Linien scharf zu sehen sein; verschwommen können dieselben leicht für schwache Absorptionsbänder gehalten werden.

6. Bei Bestimmungen der Absorptionsbänder im Blau erweitert man den Spalt des Spectralapparates, bei Bestimmungen der Absorptionsbänder am rothen Ende des Spectrums verengert man denselben.

7. Flüssigkeiten hat man, wie bemerkt, stets bei ganz successiv wechselnder Schichtendicke zu untersuchen, was sich am einfachsten mit Hülfe des *Hermann*'schen Hämoskopes (Fig. 16) bewerkstelligen läßt.

8. Stehen nur geringe Flüssigkeitsmengen zur Verfügung, so macht man sie einer spectroskopischen Untersuchung bei allen Schichtendicken in der von *Kühne* angegebenen Weise (Fig. 17) zugängig.

9. Sollen gefärbte Organtheile direct spectroskopirt werden, so werden dieselben zuvor (durch Terpentin- oder Nelkenöl) durchsichtig gemacht und, zwischen zwei Objectträgern ausgebreitet, vor den Spalt des Spectralapparates gebracht. Zur Untersuchung mikroskopischer Objecte benutzt man das *Zeiss*'sche Mikrospectroskop (Spectralocular), dessen Skala durch ihre Theilung und Bezifferung an jeder Stelle des Spectrums die Wellenlänge in Theilen des Mikromillimeters unmittelbar ablesen läßt.


Das Hämoglobin und seine Derivate.
Methämoglobin
(mit der gleichen, aber fester gebundenen O-Menge wie das O-Hämoglobin.)
Durch spontane Umwandlung od. Oxydation.
Oxyhämoglobin
Durch Oxydation
Biliverdin
Choletelin
Bilirubin
(als Hämatoidin bezeichnet, auch in alten Blutextravasaten.)
Bei Abgabe des locker gebundenen O's
Durch O-Zufuhr mehr oder minder leicht
Durch Fäulniß oder reducirende Substanzen in alkalischer Lösung.
Durch Harnstoff u. NO
O, CO u. NO vertreten sich hier nicht nach Aequivalenten sondern nach Molecülen.
Reduc. Hämoglobin
CO-Hämoglobin
NO-Hämoglobin
Durch Säuren wie Alkalien bei Abwesenheit von O unter Eiweißabgabe.
Durch concentrirte SO_4H_2 unter Abspaltung allen Eisens
Durch Säuren wie durch stärkere Alkalien unter Verlust an Eiweiß
Durch Einwirkung von Sn und HCl
Durch 2-3tägiges Maceriren mit Na-Amalgam bei Luftabschluß oder durch Sn + HCl
Durch SO_3H_2 oder NO_3H?
Durch H_2O u. Na-Amalgam?
Hydrobilirubin
(= Urobilin Jaffé's)
Durch O-Aufnahme nach Spaltung durch Säuren
Durch Reduction mit Na-Amalgam oder durch Sn und HCl
Chromogen des Hydrobilirubins
Hämochromogen
(= reducirtes Hämatin)
In alkalischen Flüssigkeiten bei Zutritt von O
In sauren Flüssigkeiten nach einiger Zeit
Durch Einwirkung von Sn + HCl
Hämatine von wechselndem Spectralverhalten, je nachdem verschiedene Säuren resp. Alkalien zur Hämoglobinzersetzung angewendet wurden.
Hämin = salzsaures Hämatin.
Hämatoporphyrin
(= eisenfreies Hämatin)

Die contractilen Gewebe.

Functionell zerfallen die contractilen Gewebe in folgende Gruppen:

A. Muskelgewebe. B. Contractiles Protoplasma.

Muskeln der

Wirbelthiere.		Wirbellosen.	
I. Glatte mit langsamer aber beharrender Contraction.	II. Quergestreifte.	I. Glatte.	II. Quergestreifte.
	1. Blasse von gewöhnlichem Bau mit raschem Wechsel energischer Contraction. 2. In Form kurzer verästelter Fasern (Herz, Zunge). 3. Durch Hämoglobin stark geröthete (rothe Muskeln). (2. und 3.: mit langsamer aber andauernder Contraction.) 4. Durch Hämoglobin nur schwach geröthete (halbrothe Muskeln). Diese wurden bislang nicht eingehender untersucht.	1. Hämoglobin-haltige. 2. Hämoglobin-freie.	1. Die gelben Flugmuskeln der Insecten, von rapidestem Wechsel energischer Contraction. (Diese sterben so schnell ab, daß alle Versuche, sie künstlich zur Contraction zu bringen, nur sehr unvollkommene blieben.) 2. Blasse von gew. Bau mit raschem Wechsel energischer Contraction. 3. Gewisse blasse Muskeln (z. B. in den Scheerenarmen der Krebse). 4. Doppeltschräggestreifte der Lamellibranchiaten und Echinodermen. (3. und 4.: mit langsamer aber anhaltender Contraction.)

Untersuchung der Eiweißstoffe der Muskeln durch Coagulation.

(Vgl. Fig. 18.)

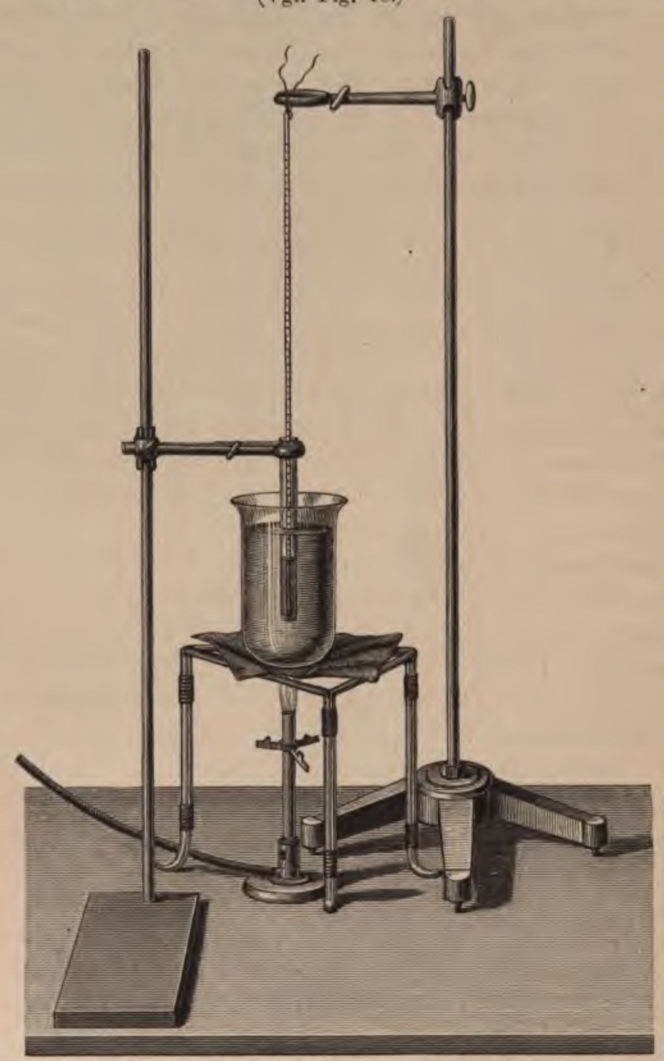


Fig. 18. Versuchsanordnung bei den Coagulationsbestimmungen.

Der Kaltwasserauszug der Säugethiermuskeln zeigt gewöhnlich folgende mehr oder weniger scharf von einander abgesetzten Gerinnungen:

I	45—49° *C.*	Trübung und flockige Ausscheidung	**Muskelalbumin**	Körper, der neben Kalialbuminat vorwiegend die Wärmestarre der Muskeln bedingt.
II	nach voraus gegangener Trübung bei circa 55° *C.*	flockige Fällung	**Myosin**	Körper, der die Todtenstarre der Muskeln bedingt und beim Lösen derselben sich als Acidalbumin wieder verflüssigt; auch die Doppelbrechung der Muskelfibrillen wird durch ihn (als sog. Disdiaklasten) veranlaßt.
III	in den 60ger Graden	Trübung	**Serumalbumin**	Körper, der nach seiner Gerinnung das Fleisch vollkommen gekocht erscheinen läßt.
IV	*72—75° C.*	starker flockiger Niederschl.		

Die Analyse des Fleischextractes.

Das möglichst fein zerhackte Fleisch wird mit dem doppelten Volumen thymolisirten Wassers einen halben Tag lang macerirt und alsdann 1 Stunde auf constant 50° *C.* (welche Temperatur für eine Lösung der Extractivstoffe besonders geeignet ist) erwärmt. Der Fleischsaft wird durchgeseiht, der Fleischrückstand ausgepreßt und die mit Essigsäure schwach angesäuerte (und während der Erwärmung bei schwach saurer Reaction erhaltene) Flüssigkeit in einem Blechgefäße möglichst rasch (damit keine leimartigen Stoffe zugleich mit in Lösung gehen) zum Sieden erhitzt. Das dabei entstandene Eiweißgerinnsel wird abgepreßt, die Flüssigkeit filtrirt und nun von den Phosphaten befreit, — entweder dadurch, daß man solange gesättigtes Barytwasser zusetzt, als Fällung entsteht, und aus dem Filtrate den überschüssigen Baryt durch vorsichtigen Schwefelsäurezusatz ausfällt (*Liebig*), oder indem man die Phosphate durch neutrales Bleiacetat niederschlägt. Letztere Methode hat nur dann ihre Uebelstände, wenn sich der Bleiniederschlag nicht absetzt, sondern in feinster Vertheilung die ganze Flüssigkeit milchig macht; ist Dieses nicht zu befürchten, so verdient sie der Barytmethode entschieden vorgezogen zu werden.

Aus dem phosphatfreien Filtrate fällt nach Neutralisation vorhandener Säure durch NH_3 basisches Bleiacetat eine, wie es scheint, große Anzahl von Substanzen, welche z. Th. nicht sehr beständig sind. Ein Theil dieser Stoffe geht mit dem Bleisalze Verbindungen ein, welche in warmem Wasser löslich sind, ein anderer Theil Verbindungen, welche in warmem Wasser schwer- oder unlöslich sind. Um alle durch Bleiessig abscheidbaren Körper wirklich als Niederschlag zu bekommen, fällt man deshalb mit diesem Reagens stets kalt, und kocht die entstandene Fällung, nachdem man sie auf einem Filter gesammelt und mit kaltem Wasser ausgewaschen hat, mit Wasser wiederholt aus. Zu den Stoffen, welche als Bleiverbindungen unlöslich bleiben, gehört der Inosit und außerdem ein Chromogen, welches sich im trocknen Zustande bei längerer Berührung mit der Luft intensiv zinnoberroth färbt, sich alsdann nur noch in siedendem Wasser mit gelbbrauner Farbe löst und in dieser Lösung sich spectroskopisch wie eine saure Hydrobilirubinflüssigkeit verhält.

Um den Inosit aus dem Bleisalze rein zu gewinnen, suspendirt man den wiederholt mit Wasser ausgekochten und feucht vom Filter genommenen basischen Bleiacetatniederschlag in Wasser von etwa 50° *C.* und zersetzt denselben durch Einleiten von SH_2. Das vom SPb ablaufende Filtrat wird auf dem Wasserbade stark concentrirt und darauf mit etwa der 2—4fachen Alkoholmenge versetzt. Eine durch den Alkoholzusatz sogleich bewirkte Fällung enthält meist gar keinen Inosit, sondern einen anderen organischen Körper, dessen salzsaure Verbindung tafelförmig krystallisirt; der Niederschlag ist sofort abzufiltriren. Oft erst nach einigen Tagen beginnt der

Inosit an den Flüssigkeitsrändern auszukrystallisiren, bisweilen beginnt auch erst die Krystallisation nach einem geringen Aetherzusatz.

Zu den Substanzen, deren basische Bleiacetatverbindung in siedendem Wasser löslich ist, gehören einige, unter Abspaltung von Taurin sehr leicht zersetzliche Körper und fernerhin auch das Carnin, welches durch Eindampfen der durch SH_2 entbleiten Lösung leicht ziemlich rein zu erhalten ist.

Das Filtrat vom Bleiessigniederschlage wird auf Porzellanteller vertheilt und auf Verdauungskesseln (Fig. 5) bei etwa 60^0 *C.* bis zur Syrupsconsistenz eingedampft; nach längerer oder kürzerer Zeit scheidet sich daraus in Krystallen das Kreatin (Fig. 19) aus. Specielle Reactionen auf diesen Körper gibt es nicht, wohl aber auf Kreatinin (Fig. 20), in welches derselbe beim Abdampfen seiner wässrigen Lösung mit Salzsäure unter Wasserabgabe übergeht.



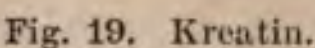


Fig. 19. Kreatin.



Fig. 20. Kreatinin.

Wo Kreatinin als solches im Fleischextracte bei höher stehenden Wirbelthieren aufgefunden wurde, machen es die zu seiner Abscheidung angewandten Methoden mehr als wahrscheinlich, daß dasselbe resp. ein guter Theil desselben aus dem Kreatin erst bei der Darstellung hervorging. Nur bei einem einzigen Thiere (Luvarus imperialis) ließen sich bislang große Kreatininmengen als präformirte in den Muskeln nachweisen; durch Behandlung mit siedendem Alkohol allein lieferten wenige Kilo ganz frischen Luvarusfleisches mehrere Gramme reinsten Kreatinins.

Ist aus der syrupösen Masse der größte Theil des Kreatins auskrystallisirt und von der Flüssigkeit getrennt, so verdünnt man diese mit etwas Wasser, erwärmt sie in einer Stielschale auf einem untergelegten Drahtnetze über freier Flamme zum Sieden und fügt solange von einer concentrirten wässerigen Lösung essigsauren Kupfers hinzu, wie die grünblaue Farbe in der Flüssigkeit unter Bildung eines braunen Niederschlages noch verschwindet. Der entstandene Niederschlag wird abfiltrirt; er besteht vorzugsweise aus einer Kupferverbindung des Hypoxanthins *(Strecker)*. Um

aus ihm das reine Hypoxanthin zu gewinnen, verfährt man folgendermaßen: Der Kupferniederschlag wird in heißer verd. reinen NO_3H gelöst und aus der Lösung durch NO_3Ag salpetersaures Hypoxanthinsilber gefällt. Das Silbersalz wird auf einem Filter gesammelt, mit Wasser ausgewaschen, mit nicht zu conc. reinen NO_3H in eine Porzellanschale gespült und mit der Säure solange ausgekocht, bis nur unlösliches Ag_2Cl_2 zurückbleibt. Beim



Fig. 21. Hypoxanthin- und Xanthin-Verbindungen.

a = Salpetersaures Hypoxanthinsilber, $C_5H_4N_4O \cdot NO_3Ag$.
b = Salpetersaures Hypoxanthin, $C_5H_4N_4O \cdot NO_3H$.
c = Salzsaures Hypoxanthin, $C_5H_4N_4O \cdot HCl$ + aq.
d = Salpetersaures Xanthinsilber, $C_5H_4N_4O_2 \cdot NO_3Ag$.
e = Salpetersaures Xanthin, $C_5H_4N_4O_2 \cdot NO_3H$.
f = Salzsaures Xanthin, $C_5H_4N_4O_2 \cdot HCl$ + aq.

Erkalten scheiden sich aus der heiß filtrirten Lösung sogleich Krystalle von salpeters. Hypoxanthinsilber (Fig. 21a) in rein weißen Flocken aus, und zwar so vollständig, daß in der abfiltrirten, kalten Säure nur Spuren gelöst bleiben. Nach dem Zersetzen der in Wasser suspendirten Silberverbindung mit SH_2 erhält man aus der heiß filtrirten Lösung durch Abdampfen das salpetersaure Hypoxanthin (Fig. 21b). Dieses Salz in heißem

Wasser gelöst und mit NH_3 schwach alkalisirt liefert beim Erkalten reines Hypoxanthin, das sich mit Vorliebe an den Rändern der Flüssigkeit absetzt und sich beim Bewegen der Flüssigkeit leicht als lange, spießige Schollen ablöst, welche irrthümlich für Krystallnadeln gehalten wurden. In verdünnter HCl (1 : 5) löst sich dasselbe sehr leicht, um beim Concentriren oft 1 oder 2 Ctm. lange Krystalle der salzsauren Verbindung (Fig. 21c) zu bilden.

Weitere Muskelstoffe sind das Glykogen, die Fleischmilchsäure, das Taurin, welches in außerordentlich großer Menge durch einfache Alkoholextraction aus Cephalopodenmuskeln zu erhalten ist, in den meisten sonstigen Fleischauszügen aber wohl nur als Zersetzungsproduct anderer Substanzen auftritt, ferner der Harnstoff, dessen Anwesenheit in den Muskeln der Säugethiere noch fraglich, der in den Muskeln der Selachier aber so massenhaft sich findet, daß der Fleischsaft dieser Fische einer fast concentrirten Harnstofflösung gleicht, schließlich noch verschiedene fette Säuren, Spuren von Enzymen (Pepsin, Diastase), vielleicht auch mehrere vom Glykogen wie vom Inosit unterschiedliche Kohlehydrate. Glykocoll war nur in den Schließmuskeln von Pecten irradians sicher nachzuweisen. Unter den anorganischen Bestandtheilen ist vor allen auf den großen Kaligehalt hinzuweisen, der die Hälfte der ganzen Fleischextractasche ausmachen kann.

Die Fleischmilchsäure, $C_3H_6O_3 = H\text{-}\overset{\overset{\displaystyle CH_3}{|}}{\underset{\underset{\displaystyle COOH.}{|}}{C}}\text{-}OH$

Darstellung: Zur Darstellung der Fleischmilchsäure benutzt man am besten das *Liebig*'sche Fleischextract. Dieses wird in 4 Th. lauwarmem Wasser gelöst und darauf mit 8 Th. absolutem Alkohol gefällt. Man läßt absetzen, dampft das Filtrat bis zu dünner Syrupsconsistenz ein und fällt abermals mit dem 3—4 fachen Vol. Alkohol. Der Alkohol wird wieder verdunstet, der Rückstand mit verd. SO_4H_2 stark sauer gemacht und mit einem gleichen Volum Aether ausgeschüttelt; letztere Operation wird sechsmal wiederholt. Der Verdampfungsrückstand des ätherischen Auszuges enthält die Fleischmilchsäure; er wird mit Wasser aufgenommen, die wässrige Lösung mit Bleicarbonat gekocht, filtrirt und das Filtrat durch SH_2 entbleit. Die Lösung wird nach der Entfernung des SPb und des SH_2 mit CO_3Zn gekocht, wobei das Zinklactat gelöst bleibt und durch anhaltendes Einleiten von SH_2 in die auf 50° *C.* erwärmte Lösung zersetzt wird. Die klare (durch etwas SO_4Zn und Cl_2Zn verunreinigte) Milchsäurelösung wird auf dem Wasserbade zum Syrup concentrirt und kalt mit Aether ausgeschüttelt. Nach dem Abdunsten des Aethers bleibt die reine Fleischmilchsäure zurück. Sollte die Milchsäure durch HCl verunreinigt sein, was durch Behandeln einer Probe mit Ag_2O zu erkennen ist, so entfernt man letztere aus der mit Wasser verdünnten Flüssigkeit dadurch, daß man sie mit frisch gefälltem und gut ausgewaschenem Ag_2O versetzt, das sich ausscheidende Cl_2Ag_2 abfiltrirt und das Filtrat sofort durch SH_2 entsilbert. Nach dem Eindampfen des Filtrates bleibt die Milchsäure als syrupöse Flüssigkeit zurück, von der ein Theil durch Sättigen mit CO_3Ca in Calciumparalactat, ein anderer durch Sättigen mit CO_3Zn in Zinkparalactat übergeführt werden kann.

Abgesehen von der gleich zusammengesetzten Hydracrylsäure sind zwei verschiedene Milchsäuren bekannt geworden, die Gährungsmilchsäure und die Fleisch-(= Para-)milchsäure; erstere ist 1. aus Blausäure, Aldehyd und Salzsäure, 2. durch Einwirkung von salpetriger Säure auf Alanin und 3. durch Behandlung von α-Jodpropionsäure mit Silberoxyd synthetisch dargestellt, letztere noch nicht. Beide Milchsäuren sind chemisch identisch, aber physikalisch isomer. Sie unterscheiden sich durch ihr Verhalten gegen polarisirtes Licht und durch den Krystallwassergehalt ihrer Salze folgendermaßen:

Fleischmilchsäure:	Gährungsmilchsäure:
rechtsdrehend, linksdrehende Salze liefernd	optisch inactiv
$(C_3H_5O_3)_2Zn + 2aq.$	$(C_3H_5O_3)_2Zn + 3aq.$
$(C_3H_5O_3)_2Ca + 4^1/_2 aq.$	$(C_3H_5O_3)_2Ca + 5aq.$

Die Reaction des lebenden, ruhenden Muskels ist eine alkalische, aber nicht nur beim Absterben, sondern auch bei der Contraction geht dieselbe in eine saure über. Das den Muskeln in so vielfacher Hinsicht verwandte electrische Organ der electrischen Fische wird hingegen, selbst nach energischer Thätigkeit, niemals sauer gefunden, und auch viele glatte Muskeln (Vogelmagen, Darm- und Arterienmuskulatur) bewahren ihre alkalische Reaction durch alle Stadien des Absterbens hindurch bis zur NH_3-Entwicklung bei der Fäulniß.

Reactionen der krystallisabelen org. Muskelbestandtheile:

Inosit cf. S. 28.

Taurin cf. S. 47.

Kreatinin

Aus Kreatininlösungen fällt wässrige Zinkchloridlösung schwer lösliches Kreatininchlorzink ($[C_4H_7N_3O]_2 \cdot ZnCl_2$) in Form strahlig struirter Kugeln und Knollen (Fig. 22). Auf Zusatz einer alkoholischen, statt einer wässrigen Chlorzinklösung scheidet sich die Verbindung in Krystallrosetten ab, und der strahlig knollige Bau fehlt dann oft ganz.



Fig. 22. Kreatinin-Chlorzink.

Kreatininlösungen mit 1 oder 2 Tropfen einer frisch bereiteten conc. Nitroprussidnatriumlösung versetzt, färben sich auf vorsichtigen Zusatz von sehr verdünnter NaOH burgunderroth *(Weyl)*; nach einigen Minuten

vergilbt die Farbe der Flüssigkeit, behält dabei einen rothen Reflex aber immer bei. In diesem späteren Stadium der Reaction färbt sich die Flüssigkeit nach dem Kochen mit Essigsäure erst grünlich, dann blau *(Salkowsky)*; auf Zusatz von Fe_2Cl_6 entsteht in derselben ohne Weiteres ein starker Niederschlag von der nämlichen Farbe wie der des Berlinerblaus.

Carnin Typisch sind die Krystallformen des salzsauren Carnins.

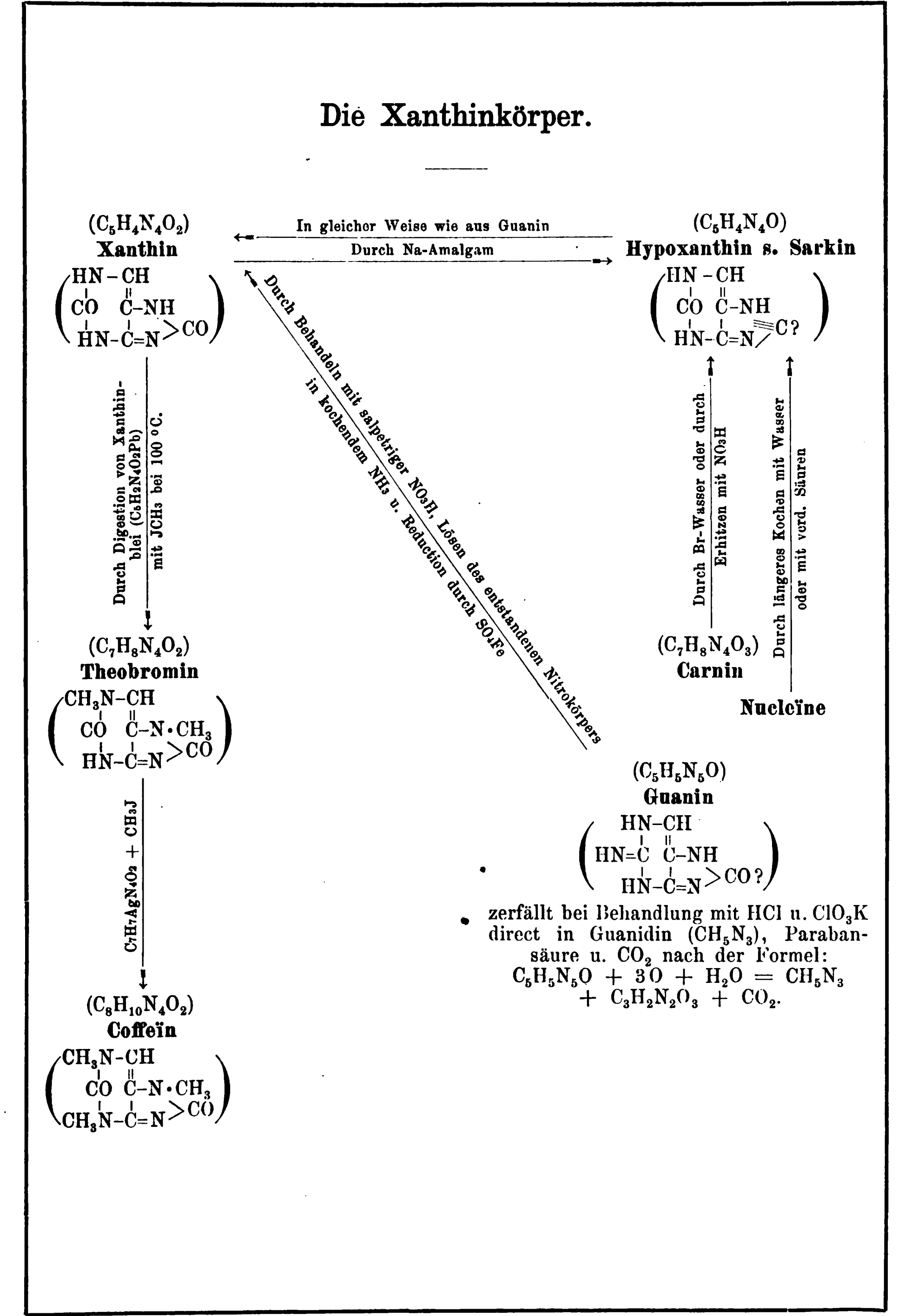
Hypoxanthin **(Xanthin)** Leicht zu erkennen und von einander zu unterscheiden durch die charakteristischen Krystallformen der NO_3Ag-Verbindungen, der salzsauren und salpetersauren Salze (Fig. 21).

Anhang:

Guanin. In der Haut wohl nur bei wenigen Reptilien, Amphibien und Fischen fehlend, als Substituens der Harnsäure oder mit dieser vergesellschaftet in den Nieren bei Landschnecken, als eigenes Product fernerhin bei Arachnoïden im Kothe auftretend, ist das Guanin, ein anderer Körper der Xanthinreihe, bei Säugethieren noch nicht sicher nachgewiesen. Durch eine Verdauung der Gewebe in neutralen oder sehr schwach alkalischen Trypsinflüssigkeiten ist dasselbe, wo es an Calcium gebunden oder im freien Zustande auftritt, leicht zu isoliren.

Das Guanin zeigt eine sehr charakteristische und sehr empfindliche Reaction, welche es von allen anderen Xanthinkörpern unterscheidet, und die, der Murexidprobe der Harnsäure nicht unähnlich, doch auch mit dieser nicht zu verwechseln ist. Eine minimale Spur der Substanz wird auf einem Porzellanscherben mit conc. NO_3H bei Siedehitze über freiem Feuer zur Trockne verdampft, der gelbe Rückstand mit einem Tropfen NaOH benetzt (wobei sich derselbe roth färbt), darauf mit etwa einem Cbc. Wasser übergossen und mit diesem abermals zum Sieden erhitzt. Läßt man alsdann die siedende Flüssigkeit sich über eine größere Fläche des Porzellans verbreiten, so färbt sich, wenn das Erwärmen von Zeit zu Zeit unterbrochen, die Flüssigkeitsschicht durch Senken und Heben des Porzellans an einzelnen Stellen verdünnt und an diesen die Verdunstung durch Blasen befördert wird, der Verdampfungsrückstand schön blauviolett und purpurroth.

Salzsaures Guanin gibt mit einer kalt gesättigten Pikrinsäurelösung beim Erwärmen einen krystallinischen gelben, mit conc. $Fe_2Cy_{12}K_6$-Lösung sofort einen krystallisirten gelbbraunen Niederschlag und mit conc. CrO_4K_2-Lösung orangerothe, in Wasser sehr wenig lösliche Prismen *(Capranica)*.


Die Xanthinkörper.
(C5H4N4O2)
Xanthin
In gleicher Weise wie aus Guanin
Durch Na-Amalgam
(C5H4N4O)
Hypoxanthin s. Sarkin
Durch Behandeln mit salpetriger NO3H, Lösen des entstandenen Nitrokörpers in kochendem NH3 u. Reduction durch SO4Fe
Durch Digestion von Xanthinblei (C5H2N4O2Pb) mit JCH3 bei 100 °C.
Durch Br-Wasser oder durch Erhitzen mit NO3H
Durch längeres Kochen mit Wasser oder mit verd. Säuren
(C7H8N4O2)
Theobromin
(C7H8N4O3)
Carnin
Nucleïne
C7H7AgN4O2 + CH3J
(C5H5N5O)
Guanin
zerfällt bei Behandlung mit HCl u. ClO3K direct in Guanidin (CH5N3), Parabansäure u. CO2 nach der Formel:
C5H5N5O + 3O + H2O = CH5N3 + C3H2N2O3 + CO2.
(C8H10N4O2)
Coffeïn

Wechselbeziehungen zwischen den einzelnen Gliedern der Glykocollgruppe.

$$C_2H_3ClO_2 + NH_3 = C_2H_3NH_2O_2 + HCl$$
(Monochloressigsäure) (Glykocoll = Amidoessigsäure)

Durch Kochen:

$$C_2H_3ClO_2 + CH_3NH_2 = C_3H_7NO_2 + HCl.$$
(Monochloressigsäure) (Methylamin) (Sarkosin = Methylglycin)

Nach mehrstündigem Erhitzen der alkoholischen Lösung von 2 Th. Sarkosin mit 1 Th. frisch bereiteten Cyanamid bei 100° *C.*:

$$CH_2 \cdot N\langle{}^{CH_3}_{H} \text{ (mit } COOH) + NH_2\text{-}CN = CH_2 \cdot N(CH_3)\text{-}C{=}NH(NH_2) \text{ (mit } COOH)$$
(Sarkosin) (Cyanamid) (Kreatin)

Kreatin beim Kochen mit Barytwasser:

I. $CO\langle{}^{NH_2}_{N-H}$ — $CO\text{-}CH_2 \cdot N\langle{}^{CH_3}_{H} + H_2O =$
(Kreatin = Methylglykocyamin)

$$CO\langle{}^{NH_2}_{NH_2} + CH_2 \cdot N\langle{}^{CH_3}_{H} \text{ (mit } COOH).$$
(Harnstoff) (Sarkosin)

II. $C_4H_9N_3O_2 = CO\langle{}^{N(CH_3)-CH_2}_{NH——CO} + NH_3.$
(Kreatin) (Methylhydantoin)

$$2C_7H_5OCl + C_2H_4NO_2\,Zn / C_2H_4NO_2 = ZnCl + 2C_9H_9NO_3$$
(Benzoylchlorür) (Glycinzink) (Hippursäure = Benzoylglykocoll)

$$C_2H_3ClO_2 + C_7H_7NO = C_9H_9NO_3 + HCl.$$
(Monochloressigsäure) (Benzamid) (Hippursäure)

Aus Glycin u. Benzoësäure direct entsteht die Hippursäure unter Einwirkung grob zerkleinerten, lebensfrischen Nierengewebes oder beim Erhitzen auf 160—180° *C.* im zugeschmolzenen Rohre.

Beim Kochen mit HCl:

$$CH_2\langle{}^{NH-CO-C_6H_5}_{CO-OH} + H_2O =$$
(Hippursäure)

$$CH_2\langle{}^{NH_2}_{CO-OH} + C_6H_5\text{-}CO\text{-}OH.$$
(Glycin) (Benzoësäure)

III. $C_4H_9N_3O_2 + O_2 = CO\langle{}^{N(CH_3)-CO}_{NH——CO} + NH_3 + H_2O.$
(Kreatin) (Methylparabansäure)

Kreatinin (= Methylglykocyamidin) längere Zeit mit Barytwasser gekocht:

$$C_4H_7N_3O + H_2O = C_4H_6N_2O_2 + NH_3.$$
(Methylhydantoïn)

Allantoïn mit JH erhitzt:

$$CO\langle{}^{NH-C=====N}_{NH-C\langle{}^{H}_{OHH_2N}}\rangle CO + 2JH =$$
(Allantoïn = Glyoxyldiureïd)

$$CO\langle{}^{NH-CH_2}_{NH-CO} + CON_2H_4 + J_2.$$
(Hydantoïn) (Harnstoff)

Harnsäure beim Kochen mit Braunstein u. Schwefelsäure = Parabansäure (cf. Tabelle auf S. 95).

Guanin beim Kochen mit Kaliumchlorat u. Salzsäure = Parabansäure (cf. Taf. auf S. 67).

Coffeïn (cf. Taf. auf S. 67) bei längerer Einwirkung von Salpetersäure u. Chlor = Cholestrophan (d. i. Dimethylparabansäure: $CO\langle{}^{N(CH_3)-CO}_{N(CH_3)\cdot CO}$).

Coffeïn durch Kochen mit Barytwasser = Sarkosin.

Beim Abdampfen mit conc. HCl:

$$NH{=}C\langle{}^{NH_2}_{N(CH_3)-CH_2-CO-OH} =$$
(Kreatin)

$$NH{=}C\langle{}^{NH——CO}_{N(CH_3)-CH_2} + H_2O.$$
(Kreatinin)

Bei längerem Stehen in alkalischer Lösung oder bei Behandlung von Kreatininchlorzink mit Ammoniumsulfid:

$$C_4H_7N_3O + H_2O = C_4H_9N_3O_2.$$
(Kreatinin) (Kreatin)

Beim Erhitzen mit HgO oder beim Kochen mit PbO_2 u. SO_4H_2:

$$C_4H_9N_3O_2 + 2HgO = C_2H_7N_3 + C_2O_4H_2 + Hg_2$$
(Kreatin) (Methyluramin = Methylguanidin) (Oxalsäure)

Guanin, durch Chlor zersetzt = Guanidin (cf Taf. auf S. 67).

Trichlornitromethan mit Ammoniaklösung erhitzt: $CCl_3(NO_2) + 7NH_3 =$

$$C\langle{}^{NH_2}_{NH_2}{=}NH + 3ClNH_4 + NO_2NH_4.$$
(Guanidin = Carbodiamidimid)

Die Milch.

Die Reaction der Frauenmilch ist im normalen Zustande stets alkalisch, die Kuhmilch ist gleichfalls meist alkalisch, aber auch neutral oder sauer, und die Milch fleischfressender Thiere reagirt, wie es scheint, ausnahmslos sauer.

Die hauptsächlichsten Bestandtheile der frischen Milch sind:

1. Die Milchkügelchen, welche vorzugsweise das emulsionsartige Aussehen der Milch bedingen. Beim ruhigen Stehen in der Kälte steigt die größte Anzahl der specifisch leichteren Milchkügelchen an die Oberfläche und bildet den Rahm. Durch anhaltende mechanische Erschütterungen der Milch (Buttern), wobei dieselbe ein wenig säuert (Buttermilch), lassen sich die Kügelchen zu kleineren oder größeren Brocken (Butter) vereinigen.

2. Caseïn (cf. Taf. III), im Colostrum zu einer gewissen Zeit noch fehlend und erst in einem spätern Stadium der Lactation im Milchdrüsensecrete auftretend. Wenn die Milch zur Behinderung der sauren Gährung gekocht wird, so scheidet sich in Folge der Wasserverdunstung ein Theil des Caseïns an der Oberfläche als unlösliche Haut ab. Abgesehen von seltenen Ausnahmefällen erfährt die Masse des Caseïns beim Kochen der frischen Milch keine Veränderung, auch nicht wenn zuvor CO_2 eingeleitet wurde. Bei längerem Stehen der Milch und Zunahme des Gehaltes an Milchsäure wird zunächst das Caseïn fällbar durch einen Strom von CO_2 und nachheriges Erhitzen zum Kochen; kurze Zeit darauf wird das Caseïn durch alleiniges Kochen ohne Anwendung der CO_2 fällbar, später wird es durch bloßes Einleiten von CO_2 gefällt, und endlich gerinnt die Milch ohne Kochen und ohne CO_2-Anwendung *(Hoppe-Seyler)*.

3. Serumalbumin, im Colostrum bisweilen sehr reichlich (2.98—6.9 %) vorhanden, in der Frauenmilch dagegen ganz fehlend und auch in der Kuhmilch wenig mehr als 0.5 % ausmachend.

4. Milchzucker (cf. S. 21).

5. Spuren von Peptonen, welche beim Stehen der Milch zunehmen, bei der Gerinnung durch Lab schnell bedeutend vermehrt werden *(Schmidt-Mülheim, Hoppe-Seyler)*.

6. Neben wenig anderen anorganischen Salzen (Na-, K- und Mg-Salzen) große Mengen von Calciumphosphat und etwas Eisen.

Analyse der Milch.

A. Wasserbestimmung: 10 Cbc. Milch werden in einem Porzellantiegel auf dem Wasserbade zur Trockne verdampft, der Rückstand im Luftbade anfangs bei 100° *C.*, später bis zu eintretender Gewichtsconstanz bei 120° *C.* getrocknet. Das 10fache des erfolgten Substanzverlustes ergibt den Procentgehalt der Milch an Wasser.

B. Fettbestimmung: 10 Cbc. Milch werden in einem Porzellantiegel zusammen mit 2—3 gr Schwerspathpulver in der sub A beschriebenen Weise getrocknet. Der Trockenrückstand wird sorgfältig zerrieben, das Pulver in einem, mit Glasstopfen verschließbaren Schüttelcylinder wiederholt mit Aether ausgeschüttelt und der Gesammtätherauszug in einer kleinen Porzellanschale successive verdunstet. Das Gewicht des ätherischen Verdampfungsrückstandes gibt mit 10 multiplicirt den Fettgehalt der Milch in Procenten.

C. Caseïn-, Serumalbumin-, Milchzucker- und Aschebestimmung (nach *Hoppe-Seyler*): 20 Cbc. Milch werden mit Wasser auf 400 Cbc. verdünnt, in ein Becherglas (von doppelter Capacität) gegossen und solange mit verd. Essigsäure versetzt, als sich die Fällung noch vermehrt; in die Flüssigkeit wird $^1/_4$—$^1/_2$ Stunde CO_2 geleitet:

<table>
<tr><td colspan="2">Niederschlag, auf einem gewogenen Filter gesammelt und ausgewaschen. Caseïn + Butter.</td><td colspan="2">Das Filtrat (sog. saurer Molken, im Gegensatz zu dem bei der Labgerinnung entstehenden süßen Molken) wird in zwei Hälften getheilt:</td></tr>
<tr><td colspan="2">Der noch feuchte Niederschlag wird einmal mit Alkohol, dann 6—8 mal mit Aether ausgewaschen.</td><td rowspan="2">In der einen Hälfte wird nach der Fehling'schen Methode (cf. S. 24) der Milchzuckergehalt bestimmt. 10 Cbc. der Fehling'schen Lösung erfordern zur völligen Reduction 0.067 gr Milchzucker.</td><td rowspan="2">Die zweite Hälfte wird zur Untersuchung auf anorganische Stoffe in einer Porzellanschale concentrirt, dann in einem Platintiegel weiter entwässert und schließlich darin verascht. Die Asche wird zuerst mit Wasser, das davon ungelöst Gelassene mit HCl aufgenommen.
Der wässrige Auszug der Milchasche ist mit:
Ammoniummolybdanat auf Alkaliphosphate,
$BaCl_2$ auf Alkalisulfate,
NO_3Ag » Alkalichloride,
$PtCl_4$ » K und durch die Flammenfärbung auf Na zu prüfen. Von der salzsauren Lösung wird ein Theil mit SCyK auf Fe und ein anderer Theil nach dem Kochen mit Fe_2Cl_6 + viel Natriumacetat, Abfiltriren und Zersetzen des Niederschlages durch $(NH_4)_2S$, mit Magnesiamischung auf PO_4H_3 untersucht.</td></tr>
<tr><td>Die gemischten alkoholischen und ätherischen Filtrate werden (anfangs über warmem Wasser, später im geheizten Wasserbade) verdunstet, dann im Luftbade bei 105° C. getrocknet und aus dem Exsiccator genommen, direct gewogen.</td><td>Der Rückstand enthält Caseïn, welches bei 120—125° C. getrocknet, dann gewogen und schließlich zur Bestimmung seines Gehaltes an anorganischen Stoffen verascht wird.</td></tr>
<tr><td>Fette.</td><td>Caseïn.</td><td>Milchzucker.</td><td>Anorganische Stoffe.</td></tr>
</table>

Wenn, wie bei der menschlichen Milch, das Caseïn durch Wasser, Essigsäure und CO_2 nur unvollständig gefällt wird, so ist die Methode (C) unbrauchbar; in diesem Falle wählt man die

Bestimmung der Eiweißstoffe nach Fällung der Milch mit SO_4Mg.

20 Cbc. Milch werden mit 80 Cbc. gesättigter Magnesiumsulfatlösung und außerdem mit einem Ueberschuß des zerriebenen krystallisirten Salzes versetzt; nachdem die Flüssigkeit unter mehrmaligem Umrühren einige Stunden gestanden hat, filtrirt man das Caseïn auf einem gewogenen Filter ab, wäscht Becherglas wie Filter mit gesättigter Bittersalzlösung 6—8 mal nach und coagulirt in dem, mit Wasser verdünnten und durch Essigsäure schwach angesäuerten Filtrate das Serumalbumin durch längeres Kochen. Der Niederschlag wird auf einem gewogenen Filter gesammelt, mit Wasser und Alkohol ausgewaschen, bei 120—125° *C.* getrocknet. Beide Niederschläge werden in angegebener Weise gewogen und der Aschegehalt in Abrechnung gebracht.

Ungefähre Mittelzahlen für die Zusammensetzung der Frauenmilch *(Mendes de Leon)* und der Milch verschiedener Hausthiere *(Gorup-Besanez)*:

100 Th. Milch.	1. Der Frau.	2. Der Kuh.	3. Der Ziege.	4. Des Schafes.	5. Der Eselin.	6. Der Stute.
Wasser	87.79	85.71	86.36	83.99	91.02	82.84
Trockensubstanz	12.21	14.30	13.64	16.01	8.98	17.16
Caseïn	2.53	4.83	3.36	} 5.34	} 2.02	} 1.64
Serumalbumin	—	0.58	1.30			
Fett	3.89	4.30	4.36	5.89	1.26	6.87
Milchzucker	5.54	4.04	4.00	4.10	} 5.70	} 8.65
Asche	0.25	0.55	0.62	0.68		

Analyse der serösen Fluida

(nach *Hoppe-Seyler*).

A. Prüfung auf Eiweißstoffe:

Falls die Flüssigkeit trübe ist, wird dieselbe filtrirt.

<table>
<tr><td rowspan="3">Rückstand wird mikroskopisch, ev. auch auf Fibrin (in HCl glasig quellend; Pepsinsalzsäure verdaut ihn rasch) untersucht.</td><td colspan="4">Theilportionen des klaren Filtrates werden in folgender Weise weiter verarbeitet:</td></tr>
<tr><td colspan="2">Zeigt das Filtrat eine schleimige oder fadenziehende Beschaffenheit (Mucin- oder Metalbumin-haltig),</td><td colspan="2">50—100 Cbc. des Filtrates werden mit SO_4Mg vollkommen saturirt, der entstehende Niederschlag wird mit gesättigter Bittersalzlösung ausgewaschen:</td></tr>
<tr><td>so versetzt man eine Probe mit $C_2H_4O_2$. Ein in überschüssiger $C_2H_4O_2$ unlöslicher Niederschlag deutet auf Mucin hin.</td><td>Eine andere Probe wird mit dem 3fachen Vol. Alkohol versetzt, einen Tag stehen gelassen, der Niederschlag abfiltrirt, in Wasser vertheilt und die wässrige Lösung filtrirt. Eventuell vorhandenes Metalbumin geht dabei in Wasser über.</td><td>Filtrat beim Sieden coagulirend = Serumalbumin.
NB. Ist Mucin oder Metalbumin in der Flüssigkeit vorhanden, so finden sich diese auch im Filtrate.</td><td>Der Niederschlag wird zwischen Filtrirpapier ausgepreßt und in Wasser gelöst; an der Lösung werden folgende Reactionen ausgeführt:
I. Die Coagulationsbestimmung (cf. S. 60) ergibt, ob
Muskelalbumin
(Coagulationsp. 45—48° *C.*)
Myosin
(Coagulationsp. 55—58° *C.*)
Fibrinogen
(Coagulationsp. 55—58° *C.*)
Serumglobulin
(Coagulationsp. über 70° *C.*)
anwesend sind.
II. Ein nach Zusatz von frischgelassenem, geschlagenen Blut entstehendes Fibringerinnsel weist auf Fibrinogen hin. Dieser Versuch ist an der ursprünglichen Flüssigkeit zu wiederholen.
III. Ein Theil wird durch Dialyse salzärmer gemacht und darauf mit Essigsäure stark angesäuert. Ein im Ueberschuß der Essigsäure schwer löslicher Niederschlag deutet auf Caseïn oder auf Albuminate hin.</td></tr>
<tr><td>Fibrin.</td><td>Mucin.</td><td>Metalbumin.</td><td>Serumalbumin.</td><td>Uebrige Eiweißstoffe.</td></tr>
</table>

Hämoglobin und seine Derivate lassen sich genau nur spectroskopisch nachweisen.

Die Zusammensetzung der einzelnen Transsudate im Vergleich zum Blutplasma und Blutserum nach *K. B. Hofmann.*

(Die Zahlen drücken 1/10 Procente aus.)

	Wasser	Feste Stoffe	Salze	
Blutplasma	901.51	98.49	8.51	*(C. Schmidt.)*
	908.4	91.6	7.42	*(Hoppe-Seyler.)*
Eiterserum	905.65	94.35	7.77	*(Hoppe-Seyler.)*
	913.7	86.3	7.73	*(Hoppe-Seyler.)*
Blutserum	913 3	86.7	7.8	*(K. B. Hofmann.)*
Pemphigusflüssigkeit	929.8	70.2	2.7	*(Tolmatscheff.)*
Flüssigkeit aus einer Vesicatorblase	932.1	67.9	7.6	*(K. B. Hofmann.)*
Brandblasenflüssigkeit	935.3	64.7	7.2	*(K. B. Hofmann.)*
Hydrokeleflüssigkeit	934.0	66.0	9.2	*(W. Müller.)*
	937.4	62.6	7.9	*(K. B. Hofmann.)*
Pleuralerguss	936.0	64.0	7.4	*(C. Schmidt.)*
	939.5	60.5	7.2	
Pericardialflüssigkeit	955.13	44.87	6.69	*(Gorup-Besanez.)*
	948.06	51.94	7.5	*(K. B. Hofmann.)*
Ascitesflüssigkeit	946.0	54.0	8.0	*(J. Vogel.)*
	947 2	52.8	6.63	*(Redenbacher.)*
	984.5	15 5	8.5	*(Hoppe-Seyler.)*
	982.5	17.5	8.1	
	983.3	16.7	8.2	
Gelenksflüssigkeit bei Arthritis	942.72	57.28	8 79	*(Hoppe-Seyler.)*
Darmtranssudat bei Dysenterie	958.6	41.4	11.8	*(C. Schmidt.)*
Darmtranssudat nach Laxans	969.7	30.3	8.58	*(C. Schmidt.)*
Echinococcusflüssigkeit	984 3	15.7	9.7	
	985.83	14.17	8.31	*(K. B. Hofmann.)*
Ganglionflüssigkeit	986.4	13.6	4.3	*(Köhler.)*
Humor aqueus (vom Kalbe)	986.87	13.13	7.7	*(Lohmeyer.)*
Flüssigkeit bei Hydrocephalus acutus	986.8	13 2	9.48	*(C. Schmidt.)*
" " " chronicus	987.75	12.25	7.62	*(Hilger.)*
Cerebrospinal-Flüssigkeit (vom Hunde)	988.21	11.79	9.48	*(C. Schmidt.)*
Punctionsflüssigkeit von Spina bifida	989.9	10.1	8.14	*(Schtscherbakoff.)*

	Albumin	Fibrin	Extractivstoffe	
Blutplasma	—	8.06	—	*(C. Schmidt.)*
	71.08	9.25	4.76	*(Hoppe-Seyler.)*
Eiterserum	63.23		15.34	*(Hoppe-Seyler.)*
	77.21		9.37	
Blutserum	72.5	—	6.4	*(K. B. Hofmann.)*
Pemphigusflüssigkeit	44.7	—	22.8	*(Tolmatscheff.)*
Flüssigkeit aus einer Vesicatorblase	49.2	—	10.5	*(K. B. Hofmann.)*
Brandblasenflüssigkeit	44.7	—	12.2	
Hydrokeleflüssigkeit	51.7	—	5.1	*(W. Müller.)*
	47.3	—	6.3	*(K. B. Hofmann.)*
Hydropischer Pleuralerguss	52.8	0.6	3.0	*(C. Schmidt.)*
	50.64	1.16	1.50	
Pericardialflüssigkeit	24.68	0.81	12.69	*(Gorup-Besanez.)*
	38.84	0.67	4.71	*(K. B. Hofmann.)*
Ascitesflüssigkeit	33.0	—	13 0	*(J. Vogel.)*
Gelenksflüssigkeit bei Arthritis	20.92	—	2.88	*(Hoppe-Seyler.)*
Dysenterisches Transsudat	15.0	—	14.6	*(C. Schmidt.)*
Darmtranssudat nach Laxans	1.6	—	20.1	*(C. Schmidt.)*
Echinococcusflüssigkeit	Spur	—	6.0	
	Spur	—	3.91	*(K. B. Hofmann.)*
Humor aqueus	1.22	—	4.21	*(Lohmeyer.)*
Ventrikelflüssigkeit von Hydrocephalus chronicus	2.46	—	—	*(Hilger.)*
Punctionsflüssigkeit von Spina bifida	0.40	—	1.45	*(Schtscherbakoff.)*

B. Prüfung auf Extractivstoffe.

Auf Zucker werden die durch Essigsäurezusatz und Kochen enteiweißten Fluida mittelst der Methode von *Trommer* oder *Böttger* (cf. S. 22) untersucht.

Auf Kreatin und Kreatinin prüft man wie S. 62 u. 65 angegeben wurde.

Harnstoff, Harnsäure und Gallensäuren werden in den serösen Flüssigkeiten in ganz analoger Weise nachgewiesen, wie es bei Untersuchung des Harnes beschrieben werden wird. Bei allen diesen Prüfungen ist zuvor das Eiweiß durch Coagulation bei schwach saurer Reaction aus den Fluidis zu entfernen.

Anhang:

Abscheidung der Bernsteinsäure. Nachdem die Eiweißstoffe bei einem sehr geringen Gehalte der Flüssigkeit an freier HCl durch Kochen entfernt sind, wird das klare Filtrat mit NaOH genau neutralisirt, auf dem Wasserbade bis zu dünner Syrupsconsistenz eingedampft, solange mit absolutem Alkohol versetzt, als noch Fällung erfolgt, und einige Stunden stehen gelassen. Der Niederschlag wird abfiltrirt und daraus durch mehrmaliges Umkrystallisiren aus Wasser das Natriumsuccinat gewonnen, dessen conc. wässrige Lösung an salzsäurehaltigen Aetheralkohol (1 : 1) beim Schütteln die freie Bernsteinsäure abgibt. Diese bleibt oft schon beim langsamen Verdunsten der Lösung in Form von glänzenden rhombischen Prismen und rhomboëdrischen, bisweilen sechsseitigen Tafeln zurück *(Meissner)*. Krystallisirt die Bernsteinsäure aus dem (braunen) ätherischen Verdampfungsrückstande nicht oder nur unvollkommen aus, so löst man denselben in Wasser, erhitzt zum Kochen und setzt, während die Flüssigkeit siedet, solange reine conc. NO_3H hinzu, bis die Flüssigkeit nur noch gelb gefärbt ist. Aus der durch Abdampfen concentrirten Lösung krystallisirt die Bernsteinsäure leicht. Reactionen der Bernsteinsäure: vergl. S. 9.

Die Abscheidung und Trennung der Lipochrome

(nach *Kühne*).

Sowohl die große Zahl der thierischen und pflanzlichen Lipochrome, wie auch viele Hepatochromate, die Chlorophyll- und chlorophylloïden Farbstoffe widerstehen einer Verseifung mit siedender NaOH in wässriger wie alkoholischer Lösung, und die *Kühne*'sche Methode der Fettverseifung zur Reindarstellung der Chromophane ist deshalb nicht nur für die Unterscheidung und Reingewinnung der einzelnen Lipochrome, sondern für die chemische Physiologie aller pflanzlichen und thierischen Pigmente von fundamentaler, von weittragendster Bedeutung.

Der kalt oder warm bereitete Auszug der gefärbten Organe mit absolutem Alkohol wird unter Zusatz eines nicht zu großen Ueberschusses an concentrirtester NaOH auf einem Gasofen, der mit einem fest anliegenden Drahtnetze überzogen ist (Fig. 23) und so die Entzündung der Dämpfe nach Art der *Davy*'schen Sicherheitslampe verhindert, siedendheiß verseift. Darauf wird der Alkohol schnell verjagt, durch Versetzen und Eindampfen mit Wasser, später nochmals mit Alkohol die Verseifung zu Ende geführt und

schließlich der noch kräftig alkalische, mit Wasser stark verdünnte Seifenbrei mit Petroläther in einem Scheidetrichter (Fig. 23) ausgeschüttelt.

Cf. I. Rubrik der Tabelle auf S. 76.

Reichliche Mengen weißer gequollener Seifen, welche die Grenze der Flüssigkeiten einnehmen, werden im Scheidetrichter zurückgelassen, der gefärbte Seifenleim erwärmt, bis der Geruch nach Petroläther verschwunden ist, dann siedend ohne Ueberschuß festen Chlornatriums ausgesalzen und nach dem Erkalten die körnigen Seifen mit 30%iger Kochsalzlösung gewaschen. Dann zieht man den Seifenrückstand mit Petroläther aus, ohne jedoch vor der ersten spectroskopischen Prüfung die Einwirkung lange zu unterhalten oder die Operation mehrfach zu wiederholen.

Cf. II. Rubrik der Tabelle auf S. 76.



Fig. 23. Apparate zur Abscheidung und Trennung der Lipochrome aus den Gewebsauszügen und zu ihrer Trennung von einander (nach *Kühne*).

Die Petrolätherbehandlung der Seife wird noch einige Male repetirt und darauf der Seifenrückstand mit Aether ausgeschüttelt.

Cf. III. Rubrik der Tabelle auf S. 76.

Was an Lipochromen der Aetherbehandlung widersteht, sind allemal rhodophanartige Körper, welche die Seife roth färben und aus dieser am besten folgendermaßen abzuscheiden sind: Die in siedendem Alkohol suspendirte Seife wird durch einige Tropfen PO_4H_3 zersetzt, die Flüssigkeit heiß filtrirt, dem rothen klaren Filtrate NH_3 bis zur deutlich alkalischen Reaction hinzugefügt, die meist massenhaft sich ausscheidenden Salze werden abfil-

trirt, und die rothe, alkalisch reagirende, alkoholische Lösung des Pigmentes auf dem Wasserbade verdampft. Der so durch die Säure aus der Seife abgeschiedene Farbstoff läßt sich in Petroläther, Essigäther, Aether, Chloroform, Schwefelkohlenstoff, fetten Oelen und auch in Säuren oder NH_3 enthaltendem Alkohol lösen.

Uebersicht der Farbstoffe, deren Trennung durch successive Behandlung der Seifen mit Petroläther und Aether bislang gelungen ist.

I. Directer Petrolätherauszug.	II. Petrolätherauszug nach dem Aussalzen der Seife mit ClNa.	III. Aetherauszug.	IV. Rückstand in angesäuertem Alkohol gelöst.
(Cholestearin, Lecithin und andere farblose Substanzen).	Chlorophan.	Xanthophan verunreinigt durch wenig Rhodophan[1].	Rhodophan.
Ontochrin, Lipochrin, Orangin, Papillinofulvin, Vitelloluteïn, Zoofulvin.		Rhodophan-artige Pigmente.	
	Coriosulfurin.	Picofulvin.	Rhodophan.
Gelber Chlorophyllfarbstoff.		Grüner Chlorophyllfarbstoff.	

[1]) Durch Verdunsten des Aethers, Extraction des Rückstandes mit kaltem Alkohol, welcher alles Rhodophan zurückläßt und bei gehörigem Zerreiben alles Xanthophan aufnimmt, ließen sich beide Pigmente weiterhin von einander trennen *(Kühne)*.

Die meisten gelben und gelbgrünen Lipochrome weisen 2 resp. 3 Spectralbänder auf, das Xanthophan und die Rhodophane hingegen nur eins. Die Lage dieser Bänder wechselt bei den einzelnen Lipochromen; unter den gelben thierischen Fettfarbstoffen sind die Bänder des Picofulvins am weitesten nach dem blauen Ende des Spectrums verschoben. Alle Bänder lagern fernerhin auch in verschiedenen Lösungsmitteln verschieden, doch bleibt da, wo mehrere Absorptionsstreifen vorhanden sind, der Abstand der Bänder unter sich in allen Lösungen ziemlich derselbe. Die Lösungen in Petroläther, Aether und Alkohol zeigen die Bänder am meisten dem blauen Ende, die S_2C-Lösungen dagegen am meisten dem rothen Ende des Spectrums genähert; die Lösungen in fetten Oelen oder Chloroform halten zwischen beiden Extremen die Mitte.

Alle Lipochrome sind bei Anwesenheit von Sauerstoff mehr oder weniger lichtempfindlich (besonders ihre Lösungen in Chloroform), und sie liefern dabei höchst wahrscheinlich insgesammt als Bleichproduct Cholestearin oder cholestearinartige Substanzen. Alle Lipochrome scheinen auch stickstofffrei zu sein; mit conc. roher SO_4H_2 oder mit conc. roher NO_3H färben sie sich tiefblau bis grün, einige auch mit J-JK-Lösung blaugrün *(Schwalbe)*.

Von den Lipochromen ließ sich bislang nur das Carotin analysiren; ihm kommt die Formel $C_{18}H_{24}O$ zu; es zeigt unmittelbare Beziehung zum Hydrocarotin ($C_{18}H_{30}O$), welches dem Cholestearin nahe steht. Außerdem ließen sich noch der gelbe Chlorophyllfarbstoff und das Luteïn krystallisirt erhalten. Mehreren niederen Thieren wie merkwürdigerweise auch den Schlangen scheinen die sonst überall vorkommenden Lipochrome ganz zu fehlen, und trotzdem gelbe Lipochrome die Färbung sämmtlicher gelben Blüthenblätter bedingen, waren rothe darin noch nicht aufzufinden. — Als Muttersubstanzen der Lipochrome (**Lipochromogene**) werden unter anderen das Cyanokrystallin, die grünen Chlorophyll- und chlorophylloïden Farbstoffe betrachtet werden müssen.

Anhang:

Die Melanine (Fuscin).

Die in dickeren Lagen schwarz, in dünneren Schichten oder in feiner Vertheilung aber rothbraun erscheinenden Pigmente, welche meist mit dem Hämoglobin in enge Beziehung gesetzt werden, weisen sowohl in ihrer Verbreitungsweise wie durch ein vicariirendes Vorkommen auf eine nahe Verwandtschaft mit den Lipochromen hin. Von den Melaninen ist das Fuscin des Auges am genauesten untersucht worden. Es erwies sich dasselbe bei verschiedenen Thieren als mehr oder weniger lichtempfindlich (bei Sauerstoffanwesenheit), in keinem Falle aber als vollkommen lichtbeständig; gleich den Lipochromen scheint es auch stickstofffrei zu sein. Im Gegensatz zu dem Verhalten der Fettfarbstoffe bedürfen aber sowohl concentrirte Säuren wie Alkalien längerer Zeit oder des Erhitzens, um eine, und selbst dann nur sehr unvollständige Zersetzung oder Auflösung des Pigmentes zu bewirken; nur nach längerer Einwirkung von verdünnter NO_3H wird das Fuscin in verdünnten Alkalien (auch in NH_3) sehr leicht löslich *(Rosow, Mays)*.

Der Harn.

Die Farbe des Harns.

Die normale Harnfärbung schwankt vom kaum wahrnehmbaren Blaßgelb bis zum Dunkelroth; diese Unterschiede hängen wahrscheinlich nur von dem Concentrationsgrade des Harns oder von der relativen Menge der in ihm enthaltenen normalen Farbstoffe ab. Uebrigens wechselt die Farbe in ein und demselben Harne mit der Reaction; saurer Harn wird beim Uebergang in die alkalische Reaction blasser, alkalischer beim Ansäuern intensiver gefärbt.

Pathologische Harnfärbungen.

Farbe des Harns.	Ursache der Verfärbung.	Pathologischer Zustand.
blaßgelb bis farblos.	Abnahme der normalen Pigmentmenge.	Anämie, Chlorose; auch bei Diabetes und nach nervösen Anfällen.
dunkelgelb bis braunroth («hochgestellt»); leicht sedimentirend.	Vermehrung der normalen oder Hinzukommen pathologischer Pigmente.	acute fieberhafte Krankheiten.
gelblich milchartig.	aufgeschwemmte Fetttröpfchen.	Chylurie.
	suspendirte Eiterkörperchen.	Pyelitis.
grün oder gelbgrün.	Gallenfarbstoffe.	Icterus.
grünlich gelb, später grünbraun, auch wohl nahezu schwarz werdend.	zersetzter Blutfarbstoff und verschiedene Chromogene. NB. Aehnlich ist der Farbenwechsel des sog. «Carbolharns».	Nierenblutungen, nach lange dauernder Intermittens, auch bei melanotischem Krebs.
roth oder röthlich.	unveränderter Blutfarbstoff.	Blutungen oder Hämoglobinurie.
	Pigmente, welche mit der Nahrung aufgenommen wurden (z. B. aus Krapp, Heidelbeeren, Campecheholz).	
braun.	Gallenfarbstoffe, Methämoglobin.	
braungelb bis rothbraun, auf Zusatz von Alkalien blutroth werdend.	Substanzen, welche in Senna, Rhabarber, Chelidonium dem Organismus einverleibt wurden.	

Die normale **Reaction** des Harnes ist bei Erwachsenen eine saure; am deutlichsten ausgeprägt ist dieselbe im nüchternen Zustande, nach der Mahlzeit nimmt sie ab. Eine an Phosphaten reiche Kost erhöht den Säuregrad des Harnes, beim Gebrauch von kohlensauren wie pflanzensauren Alkalien, ja selbst von Weinsäure schlägt dagegen die Reaction in eine alkalische um. Die sog. amphotere Harnreaction beruht auf einer zu geringen Empfindlichkeit des zur Prüfung benutzten Lackmuspapieres.

Im Allgemeinen reagirt der Harn der Fleischfresser sauer, der der Pflanzenfresser alkalisch; im Hunger- wie im noch saugenden Zustande lassen jedoch auch die Pflanzenfresser einen sauren Urin.

Wird das specifische Gewicht des Wassers = 1000 gesetzt, so schwankt die **Concentration** des normalen Harnes zwischen 1015 und 1025; doch kann beim Gesunden nach übermäßigem Wassertrinken die Dichte des Harnes auch auf 1002 herabsinken und nach bedeutender Schweißsecretion (z. B. nach Märschen) auf 1035—1040 steigen. Sonst erreicht der Harn ein so hohes spec. Gewicht nur in pathologischen Fällen (Zuckerharnruhr, Fieber-

harn), während in anderen Krankheiten (bei Wassersuchten und in fieberlosen chronischen Krankheiten, bei welchen der Stoffwechsel sehr verringert ist) seine Concentration unter der Norm zurückbleibt.

Man bestimmt das spec. Gewicht mittelst eines Aräometers, nachdem man den Harn auf den Temperaturgrad gebracht hat, bei welchem das Instrument graduirt ist.

Veränderungen und Zersetzungen des normalen Harnes.

a. Spontane Veränderungen beim Stehen an der Luft.

1. In Folge eines reinen Oxydationsvorganges wird der Harn bei Berührung mit der Luft saurer und scheidet ein Sediment aus, welches aus langstrahligen Krystallrosetten von saurem Natriumurat, kleinen Nadeln oder Stechapfelformen von saurem Ammoniumurat und aus Calciumoxalat besteht. (Fälschlich «saure Harngährung» benannt.)

2. Nach Tagen oder Wochen nimmt die saure Beschaffenheit des Harnes ab, die Reaction schlägt in eine alkalische um, und ein neues Sediment entsteht, während sich die bei saurer Reaction entstandene Natriumuratfällung auflöst. — Bei dieser «alkalischen Harngährung» wird der Harnstoff auf enzymatischem Wege in CO_2 und NH_3 gespalten; ein Theil des NH_3 entweicht, ein anderer bildet mit der Harnsäure saures harnsaures Ammonium, welches sich in kleinen Kugeln ausscheidet, oder fällt, mit PO_4H_3 und Mg verbunden, als Tripelphosphat aus. Diesem Niederschlage gesellen sich ferner noch neue Mengen von Calciumoxalat hinzu, welche nur, solange der Harn sauer war, gelöst blieben.



Fig. 24. Saures harnsaures Natron.



Fig. 25. Sediment mit saurem harnsauren Ammoniak aus alkalischem Harn.

b. Veränderungen, bedingt durch Abkühlen oder Erwärmen.

Wird ganz frisch entleerter menschlicher Harn auf 0° abgekühlt, so scheiden sich daraus, falls der Harn nur einigermaßen concentrirt ist, die präexistenten Urate (viel saures Natriumurat mit wenig saurem Kalium- und Ammoniumurat) in Form einer milchigen Trübung ab, welche sich beim Erwärmen auf 37° *C.* sogleich wieder löst.

Wird der Harn, am besten durch Einwerfen von Eisstücken *(Sittel)* theilweise zum Gefrieren gebracht und dadurch concentrirt, so krystallisirt bei strenger Kälte auch der Harnstoff aus.

Beim Kochen vertieft sich die Harnfärbung.

c. Veränderungen durch Reagentien.

1. Wenig Salzsäure zu viel Harn = Ausscheidung gefärbter Harnsäurekrystalle von sehr verschiedenartigen Formen.

Viel Salzsäure zu wenig Harn (3 : 1) = sich bildendes Indigroth oder Indigblau färbt das Gemisch blaßroth, dann bräunlich roth oder violett bis tiefblau.

2. Schichtet man Harn über conc. rohe Salpetersäure, so entsteht an der Berührungsfläche beider Flüssigkeiten eine granatrothe Zone (*Heller's* Urophäïnring), gut sichtbar auf weißem Hintergrunde.

In harnsäurereichen Harnen zeigt sich dabei (etwas über dem Ringe) eine weiße Schicht, bewirkt durch die sich ausscheidenden Urate.

3. Natronlauge wie Ammoniak fällen die Erdalkaliphosphate, welche sich theils flockig, theils in Büscheln langer Krystallnadeln ausscheiden.

4. Erwärmen mit Phosphormolybdänsäure hat nach Ansäuern mit NO_3H eine prächtige Blaufärbung zur Folge (Wirkung der Urate).

5. Jodstärke wird durch Harn zersetzt, Brom dadurch so fest gebunden, daß auf Zusatz unverhältnißmäßig großer Mengen Chlorwassers nur eine unvollständige Bromwasserreaction zu erreichen ist.

6. Bei langsamem Zusatze einer Quecksilberoxydnitratlösung entsteht eine, beim Schütteln verschwindende Trübung ($[NO_3]_2Hg + 2\ ClNa = 2\ NO_3Na + HgCl_2$ [löslich in saurem Harn]). Erst nachdem alles Kochsalz zerlegt ist, bildet sich ein bleibender Niederschlag, der aus Harnstoff und dem Quecksilbersalz besteht.

7. Baryumchlorid fällt SO_4Ba und $(PO_4)_2Ba_3$; wird dieses in HCl gelöst, so bleibt jenes als Trübung zurück.

8. Silbernitrat fällt Cl_2Ag_2 und PO_4Ag_3; letzteres erst, nachdem alles Cl im Harne an Ag gebunden ist.

9. Bleiacetat fällt SO_4Pb, $(PO_4)_2Pb_3$ und $PbCl_2$.

10. Eisenchlorid fällt nach dem Ansäuern mit Essigsäure $(PO_4)_2Fe_2$.

11. Ammoniakalische Kupferoxydsalzlösung wird beim Kochen entfärbt (Wirkung der Urate).

12. Gerbsäure fällt normalen Harn nicht.

A. Abscheidung und Nachweise der wichtigeren normalen Harnbestandtheile.

Harnstoff: 2—3 Liter menschlicher Harn werden auf dem Wasserbade bis zur Syrupsconsistenz eingeengt. Aus der vollständig erkalteten Masse scheidet sich auf allmäligen Zusatz von überschüssiger conc. reinen Salpetersäure (unter ständigem Umrühren) salpetersaurer Harnstoff aus, welcher abgepreßt, mit wenig Wasser verrieben und durch CO_3Ba kalt zersetzt wird. Das Filtrat der mit absolutem Alkohol ausgelaugten Masse liefert beim Eindunsten auf dem Wasserbade meist stark gefärbte Harnstoffkrystalle, welche durch Zerdrücken zwischen Filtrirpapier und wiederholtes Umkrystallisiren aus Wasser oder Alkohol sich von den gefärbten Beimengungen nur theilweise befreien lassen.

Reactionen: 1. Zum Nachweis des Harnstoffs dient die Unlöslichkeit und charakteristische Krystallform seiner salpetersauren ($CH_4N_2O \cdot NO_3H$) wie oxalsauren ($[CH_4N_2O]_2 \cdot C_2O_4H_2$ + aq.) Verbindung (Fig. 26 u. 27).



Fig. 26. Salpetersaurer Harnstoff.



Fig. 27. Oxalsaurer Harnstoff.

2. Der Harnstoff erfährt bei längerem Erhitzen folgende Umsetzungen:

I. 2 Mol. Harnstoff (bei ca. 150° C.)
$$\begin{matrix} CO\langle^{NH_2}_{NH_2} \\ CO\langle^{NH_2}_{NH_2} \end{matrix} = \begin{matrix} CO\langle^{NH_2} \\ \quad >NH \\ CO\langle_{NH_2} \end{matrix} + NH_3.$$
(Biuret = Allophanamid)

II. 1 Mol. Harnstoff, 1 Mol. Biuret
$$\begin{matrix} CO\langle^{NH_2}_{NH_2} \\ CO\langle^{NH_2} \\ \quad >NH \\ CO\langle_{NH_2} \end{matrix} = \begin{matrix} CO\langle^{NH_2} \\ \quad >NH \\ CO \\ \quad >NH \\ CO\langle_{NH_2} \end{matrix} + NH_3.$$
(Carbonylalkohol)

III. 1 Mol. Carbonylalkohol (bei ca. 200° C.)

$$\begin{array}{l}CO\text{-}NH\text{-}CO\\ |\qquad\quad |\\ NH_2CO\text{-}NH\\ |\\ NH_2\end{array} = \begin{array}{l}CO\text{-}NH\text{-}CO\\ |\qquad\quad |\\ NH\text{-}CO\text{-}NH\end{array} + NH_3.$$

(Isocyanursäure).

IV. 1 Mol. Isocyanursäure (bei ca. 360° C.)

$$\begin{array}{l}CO\text{-}NH\text{-}CO\\ |\qquad\quad |\\ NH\text{-}CO\text{-}NH\end{array} = 3\,O{=}C{=}NH.$$

(Isocyansäure)

Auf der Bildung des Biuret beruht eine andere Methode des qualitativen Harnstoffnachweises, welche Reaction der Harnstoff aber mit den Peptonen (vgl. S. 31) theilt (**Biuretreaction**). Wird krystallisirter Harnstoff im Glührohre bei kleiner Flamme längere Zeit im Schmelzen erhalten, die Schmelze nach dem Erkalten des Rohres in Wasser gelöst, so färbt sich die Flüssigkeit auf Zusatz von 1—2 Tropfen NaOH und 1—2 Tropfen verd. Kupfersulfatlösung schon in der Kälte purpurn.

3. Uebergießt man einen Harnstoffkrystall mit einem Tropfen fast gesättigter wässriger Furfurollösung und darauf sofort mit einem Tropfen HCl (spec. Gew. 1,1), so beobachtet man eine sehr rasch von Gelb durch Grün, Blau und Violett in Purpurroth übergehende Färbung.

ClNa krystallisirt aus Lösungen, welche geringe Spuren von Harnstoff enthalten, nicht wie gewöhnlich in Würfeln, sondern in Octaëdern und Salmiak nicht in Octaëdern, sondern in Würfeln.

Kreatinin: 1 Liter Harn wird auf 1/8 seines Volumens eingedampft, dann zur Fällung der Phosphorsäure mit Kalkmilch schwach alkalisirt und solange mit gesättigter Chlorcalciumlösung versetzt, als noch ein Niederschlag entsteht. Man rührt die Masse kräftig durch, läßt 1—2 Stunden stehen, filtrirt, dampft das Filtrat auf dem Wasserbade ein, kocht den syrupösen Rückstand mit abs. Alkohol aus und fällt das, durch Eindampfen concentrirte alkoholische Filtrat durch eine saturirte wässrige Chlorzinklösung bei neutraler Reaction. Nach einigen Tagen sammelt man die Krystalle, wäscht dieselben mit wenig kaltem Wasser aus, reinigt sie durch Umkrystallisation aus siedendheißer, wässriger Lösung und zerlegt die Krystalldrusen durch Kochen (1/4 Stunde) mit frisch gefälltem Bleioxyd und Wasser. Die von ZnO und basischem Bleicarbonat abfiltrirte Lösung liefert nach dem Eindampfen als Trockenrückstand das Kreatinin, welches von eventuell beigemengtem Kreatin durch Lösen in warmem abs. Alkohol zu trennen ist.

Reactionen: vgl. S. 65. Die *Weyl*'sche Probe gelingt an jedem normalen Harne direct.

Harnsäure: 150 Cbc. Harn werden mit ca. 8 Cbc. conc. reinen HCl versetzt und 1—2 Tage stehen gelassen. Die ausgeschiedenen Harnsäurekrystalle sind als solche:

1. mikroskopisch (Fig. 28) und

2. durch die Murexidreaction charakterisirt.

Murexidprobe: Wenige Körnchen von Harnsäure oder Uraten werden auf einem Porzellanscherben mit conc. roher NO_3H befeuchtet und über freier Flamme bei nicht zu hoher Temperatur damit abgedampft. Bei Anwesenheit größerer Harnsäuremengen ist schon der Rückstand chamois oder ziegelroth gefärbt; zeigt



Fig. 28. Harnsäure aus menschlichem Harn.
Schnell ausgeschieden. Langsam ausgeschieden.

derselbe aber auch nur eine gelbe Farbe, so färbt er sich doch (nach vollkommenem Erkalten des Porzellans) mit einem Tropfen Ammoniakflüssigkeit purpurroth, mit einem Tropfen Natronlauge purpurblau; beim Erwärmen verschwindet die Natronfärbung sofort (Unterschied vom Guanin).

Freie Harnsäure findet sich nur im Harne von Arthritikern, sonst als saures oder neutrales Alkalisalz. Die neutralen Urate werden schon durch CO_2 in die sauren Salze übergeführt:

$$2\ C_5H_2Na_2N_4O_3 + H_2O + CO_2 = 2\ C_5H_3NaN_4O_3 + CO_3Na_2.$$

(normales Natriumurat) (saures Natriumurat)

Allantoïn aus Harnsäure. Eine aus mehreren Litern Harn abgeschiedene größere Harnsäuremenge läßt sich in folgender Weise leicht weiter auf Allantoïn verarbeiten. Es bedarf dazu nur des Kochens der Harnsäure mit Bleioxyd in wenig Wasser; dabei scheidet sich Bleicarbonat aus, und die Lösung enthält neben wenig Oxalsäure und Harnstoff Allantoïn, welches beim Concentriren und Abkühlen der Lösung in dicken, rhombischen Prismen auskrystallisirt.

Allantoïn findet sich oft massenhaft im Harn noch säugender Kälber vor; beim Eindampfen erstarrt alsdann der Harn zu einem Krystallkuchen aus Allantoïn, welches in diesem Falle aber immer in sehr feinen Büscheln von Prismen und Nadeln sich ausscheidet, niemals in so großen Krystallen, als sie das aus Harnsäure künstlich dargestellte Allantoïn bildet.

Hippursäure: 1—2 Liter frischen Pferde- oder Kuhharnes werden mit gelöschtem Kalk einige Minuten lang gekocht und dadurch von vielen

Verunreinigungen befreit. Die Flüssigkeit wird heiß filtrirt, auf einem Wasserbade bei Siedetemperatur möglichst rasch auf etwa 1/6 des ursprünglichen Volumens concentrirt und darauf mit HCl im Ueberschuß versetzt. Der sich nach dem Erkalten und längerem Stehen bildende Krystallkuchen liefert beim Umkrystallisiren aus heißem, mit frisch gebrannter Thierkohle versetzten Wasser weit weniger gefärbte Hippursäurekrystalle. Auch die späteren Krystallisationen pflegen aus auffallend reineren und schöneren Krystallen zu bestehen als der anfängliche Krystallbrei.

Aus menschlichem Harne, in welchem sich die Hippursäure weit sparsamer findet, sucht man sie auf folgendem Wege abzuscheiden: 2 Liter Harn werden durch Sodalösung schwach alkalisirt, fast bis zur Trockne verdampft und mit abs. Alkohol vollkommen ausgelaugt. Ist die Alkoholextraction eine so vollständige geworden, daß neue Alkoholportionen nichts Festes mehr aus dem Harnrückstande aufnehmen, so werden die gesammten Alkoholauszüge filtrirt, aus dem Filtrate der Alkohol abdestillirt und der Rückstand unter Zusatz kleiner Wassermengen auf dem Wasserbade solange erwärmt, bis die letzten Alkoholreste entwichen sind. Die conc. wässrige Lösung wird kalt mit HCl stark angesäuert, darauf wiederholt mit Essigäther ausgeschüttelt. Der abgezogene Essigäther läßt beim Verdunsten die Hippursäure zurück, welche von ev. beigemengter Benzoësäure durch Behandeln mit Petroläther (in welchem diese und auch Fett sich lösen), von färbenden Stoffen durch Umkrystallisiren aus siedendem Wasser unter Zusatz von Thierkohle zu reinigen ist *(Bunge* und *Schmiedeberg).*

Die Hippursäure krystallisirt in klaren, 4-seitigen, rhombischen Prismen, welche durch 1, 2 oder 4, den Seitenkanten aufsitzende Pyramidenflächen geschlossen sind.

Aethylenbernsteinsäure, $\begin{array}{l} CH_2\text{-}COOH \\ | \\ CH_2\text{-}COOH \end{array}$: Bei der Darstellung der Bernsteinsäure (aus etwa 1 Liter menschlichen Harns) entfernt man zuerst durch gesättigtes Barytwasser den größten Theil der Sulfate, Urate und Phosphate, darauf durch eine gerade ausreichende Schwefelsäuremenge den im Ueberschuß zugesetzten Baryt, neutralisirt mit HCl und läßt das, durch Eindampfen syrupös erhaltene Filtrat nach kräftigem Umschütteln mit 150—200 Cbc. abs. Alkohol in einem Mischcylinder mehrere Stunden stehen. Alsdann scheidet sich neben Chloriden bernsteinsaures Natrium aus, welches sich nachdem, bei den Transudaten (S. 74) beschriebenen Verfahren reinigen und in Bernsteinsäure überführen lässt.

Die Bernsteinsäure tritt im Harne nach reichlichem Fettgenuß, nach Einnahme von Asparagin oder äpfelsauren Salzen in größerer Menge auf.

Fleischmilchsäure. Aus dem alkoholischen Extracte des eingedampften Harnes wird nach Ausfällung des Harnstoffs, des Ca und K durch Oxalsäure die Milchsäure durch Digestion mit Bleioxyd, Fällen mit SH_2 etc. in der nämlichen Weise abgeschieden wie aus dem Fleischextracte (vgl. S. 64).

Die Fleischmilchsäure tritt besonders bei Osteomalacie und nach Phosphorvergiftung im Harne auf; ihr Vorkommen in normalen Harnen ist noch controvers.

Oxalsäure ist in alkalischen Harnen immer vorhanden. Sie wird an den Briefcouvertformen ihres sich aus dem Harne langsam absetzenden Calciumsalzes (Fig. 24) erkannt; die Krystalle lösen sich in Essigsäure nicht

und sind dadurch von dem bisweilen ähnlich auskrystallisirenden Tripelphosphate, welches in Essigsäure löslich ist, leicht zu unterscheiden.

Die sog. „**Reducirenden Substanzen**“ des normalen Harnes reduciren die *Fehling*'sche wie *Knapp*'sche Lösung, ammoniakalische Silbernitratlösung, Bismuthum subnitricum bei Zusatz von Soda und Erwärmen, und unterscheiden sich nur dadurch von Glykose, daß sie die Ebene des polarisirten Lichtes nicht nach rechts, sondern gar nicht oder ein wenig nach links drehen.

Ammoniak. Frische, sauer wie neutral reagirende Harne werden in der Weise auf NH_3 geprüft, daß man dieselben mit einer Mischung von neutralem und basischem Bleiacetat fällt, das Filtrat in einen nicht zu weiten, aber langhalsigen Glaskolben füllt und darin kalt mit Kalkmilch versetzt. Die Flüssigkeiten müssen mittelst eines Trichters in das Glasgefäß eingegossen werden, damit der Hals desselben unbenetzt bleibt. Der Kolben wird sodann mit einem Gummistopfen, an welchem ein Streifen Curcumapapier befestigt ist, verschlossen und eventuell vorhandenes NH_3 an einer Braunfärbung des Papieres erkannt.

B. Abscheidung und Nachweise von Harnbestandtheilen, welche in größerer Menge oder ganz ausschließlich erst nach dem Genusse bestimmter Substanzen im Harne auftreten.

Verhalten chemisch reiner Stoffe bei ihrem Durchtritte durch den Organismus der Säugethiere.

Die Ausscheidung im Harne erfolgt:

1. im unveränderten Zustande.
   Viele freie organische Säuren (Oxalsäure, Citronensäure, Weinsteinsäure, z. Th. auch Salicylsäure).
   Die Verbindungen der Aetherschwefelsäuren der fetten Reihe.
   Viele Alkaloïde, mehr (Atropin, Muscarin, Curare) oder weniger (Strychnin, Morphin, theilweise auch Chinin) rasch.
2. als Product einer einfachen Oxydation.
   Zahlreiche Substanzen; z. B. die neutralen pflanzensauren, die milchsauren und cyansauren Alkalien, welche im Harne als Carbonate wieder erscheinen.
3. als unter Wasseraufnahme entstandene Spaltungsproducte.
   $$\underset{\text{(Tannin)}}{C_{27}H_{22}O_{17}} + 4H_2O = 3(\underset{\text{(Gallussäure)}}{C_7H_6O_5}) + \underset{\text{(Zucker)}}{C_6H_{12}O_6}.$$
4. als Product einer einfachen Reduction.
   $$\underset{\text{(Aepfelsäure)}}{C_4H_6O_5} = \underset{\text{(Bernsteinsäure)}}{C_4H_6O_4}.$$
   $$Fe_2Cy_{12}K_6 = 2FeCy_6K_4.$$
   Hämoglobin = Bilirubin = Hydrobilirubin.

5. als Product eines synthetischen Processes
   a. durch eine einfache Synthese.
      α. unter Anlagerung des Carbaminsäurerestes (CONH).

$$C_2H_4\langle{NH_2 \atop SO_2OH} = C_2H_4\langle{NH\text{-}CO\text{-}NH_2 \atop SO_2OH}.$$

(Taurin) (Taurocarbaminsäure = Uramidoisäthionsäure)

      β. verbunden mit Glykocoll.

Viele aromatische Säuren (Benzoësäure, Salicylsäure, Paroxybenzoësäure, Nitrobenzoësäure, Anissäure, Toluylsäure, Mesitylensäure etc.).

$$C_6H_5COOH + NH_2CH_2COOH = C_9H_9NO_3 + H_2O.$$

(Benzoësäure) (Glycin) (Hippursäure)

      γ. Umwandlung in Aetherschwefelsäuren, welche als Kaliumsalze ausgeschieden werden.

Eine große Anzahl aromatischer Substanzen (alle einfachen Phenole und zahlreiche Substitutionsproducte derselben wie Nitrophenol, Ozybenzoësäure, Protokatechusäure, Salicylsäuremethyläther etc.).

$$C_6H_5OH + SO_2\langle{OH \atop OH} = SO_2\langle{OC_6H_5 \atop OH} + H_2O.$$

(Phenylalkohol) (Phenylschwefelsäure)

$$C_6H_4(OH)_2 = C_6H_4\langle{OH \atop SO_4H} \text{ und } C_6H_4\langle{SO_4H \atop SO_4H}.$$

(Brenzkatechin)

      δ. gepaart mit Glykuronsäure ($C_6H_{10}O_7$).

Kampfer, Nitrotoluol, Phenetol etc.

$$C_6H_{14}\langle{CH_2 \atop CO} = C_{16}H_{24}O_8.$$

(Kampfer) (Kamphoglykuronsäure)

   b. durch Paarung mit Glykocoll oder Schwefelsäure nach vorausgegangener Oxydation.

So liefern Toluol, Bittermandelöl, Zimmtsäure, Mandelsäure etc. Hippursäure.

$$C_6H_5 \cdot NH_2 = C_6H_4\langle{NH_2 \atop O\text{-}SO_2OH}.$$

(Anilin) (Amidophenolschwefelsäure)

$$C_8H_7N = C_8H_6N \cdot SO_4H.$$

(Indol) (Indoxylschwefelsäure)

$$C_9H_9N = C_9H_8N \cdot SO_4H.$$

(Skatol) (Skatolschwefelsäure)

   c. durch Paarung mit Glykocoll nach vorausgegangener Reduction.

$$C_7H_{12}O_6\ (+\ C_2O_2H_3NH_2) = C_9H_9NO_3.$$

(Chinasäure) (Glycin) (Hippursäure)

Die gepaarten Schwefelsäuren

(= Aetherschwefelsäuren, die durch Einwirkung von Säuren in SO_4H_2 und eine der aromatischen Reihe angehörende Componente zerfallen).

Synthetisch: Durch Kochen einer conc. wässrigen Lösung von Phenol- oder Parakresol-Kalium etc. mit zerriebenem pyroschwefelsauren Kalium und Extraction der Masse mit siedendem Alkohol:

$$C_6H_5 \cdot OK + K_2S_2O_7 = {C_6H_5 \atop K} \!>\! SO_4 + K_2SO_4.$$

Beim Erwärmen mit HCl rasch vollkommen gespalten:

$${C_6H_5 \atop K} \!>\! SO_4 + H_2O = \underset{\text{(Phenol)}}{C_6H_5OH} + SO_4HK.$$

Phenolschwefelsaures Kalium. Nachweis: Der Harn, durch Zusatz von concentrirter SO_4H_2 auf einen Gehalt an 5% dieser Säure gebracht, wird solange in einem Glaskolben destillirt, als das Destillat durch Bromwasser noch getrübt wird. Die so erhaltene Phenollösung zeigt folgende Reactionen:

1. Bromwasser bewirkt einen bald krystallinisch werdenden Niederschlag von Tribromphenol ($C_6H_2Br_3OH$).
2. Die ammoniakalisirte Flüssigkeit färbt sich bei schwachem Erwärmen mit verd. Natriumhypochloritlösung blau.
3. Ein mit HCl getränkter Fichtenspahn färbt sich in der Flüssigkeit nach einiger Zeit dunkelblau.
4. Die neutralisirte Flüssigkeit färbt sich mit neutraler Eisenchloridlösung violett.

   Eine wässrige Parakresollösung wird durch Fe_2Cl_6 blau gefärbt.
5. Die Flüssigkeit gibt die *Millon*'sche Reaction.

Kresolschwefelsaures Kalium. Darstellung aus Pferdeharn: 3—4 Liter Pferdeharn werden auf dem Wasserbade zum Syrup concentrirt, der Rückstand mit absolutem Alkohol ausgezogen, filtrirt und kalt mit einer alkoholischen Oxalsäurelösung vollständig ausgefällt. Nach 1/4 Stunde wird der Niederschlag durch Filtration entfernt, das Filtrat mit KOH schwach alkalisch gemacht, die entstandene Fällung abfiltrirt und das zum dünnen Syrup eingeengte Filtrat zur Krystallisation einer möglichst niedrigen (unter 0° gelegenen) Temperatur ausgesetzt. Die sich ausscheidende blättrige Krystallmasse wird von der Mutterlauge möglichst sorgfältig befreit und aus siedendem Alkohol umkrystallisirt.

Die Lösung des kresolschwefels. Kaliums gibt mit Fe_2Cl_6 keine Reaction. Beim Erhitzen auf 160° *C.* geht dasselbe aber unter theilweiser Zersetzung in einen neuen Körper über, dessen Lösung durch Fe_2Cl_6 schön blau gefärbt wird.

Brenzkatechinmonätherschwefelsaures und Brenzkatechindischwefelsaures Kalium. Nachweis und Trennung von den Paarlingen der

übrigen gepaarten Schwefelsäuren nach *Hoppe-Seyler:* Der Harn wird auf etwa $^1/_3$ seines Volums eingedampft, wobei eventuell vorhandenes Phenol und Kresol sich verflüchtigen, und mit Aether ausgeschüttelt.

<table>
<tr>
<td colspan="2">Im Aether finden sich die Dioxybenzole (Brenzkatechin, Hydrochinon).
Der Aether wird verdunstet, der Rückstand in Wasser gelöst und die Flüssigkeit mit genau soviel Bleiacetat versetzt, als zur Fällung erforderlich ist.</td>
<td colspan="2">Der Rückstand wird mit starker HCl solange destillirt, bis $^1/_3$ der Flüssigkeit übergegangen ist, und der Rest in der Retorte nach dem Erkalten mit Aether extrahirt:</td>
</tr>
<tr>
<td>Der Niederschlag enthält Brenzkatechin, welches durch Zersetzen des Niederschlages mit SH_2 und Verdunsten des ätherischen Auszuges von dem conc. wässrigen Filtrate rein gewonnen wird.</td>
<td>Im Filtrate befindet sich das Hydrochinon, welches durch Ausschütteln mit Aether und Eindunsten des Aetherauszuges daraus rein zu erhalten ist.</td>
<td>Das Destillat enthält die Phenole, welche als gepaarte Schwefelsäuren im Harne vorhanden waren. Ihre Abscheidung und ihr Nachweis geschehen in oben angegebener Weise.</td>
<td>Im Aetherauszuge des Retortenrückstandes finden sich als Spaltungsproducte der entsprechenden gepaarten Schwefelsäuren Brenzkatechin und Hydrochinon. Ihre Trennung erfolgt wie in der ersten Rubrik angegeben ist.</td>
</tr>
<tr>
<td></td>
<td></td>
<td colspan="2">Als Spaltungsproducte der gepaarten Säuren:</td>
</tr>
<tr>
<td>Brenzkatechin.</td>
<td>Hydrochinon.</td>
<td>Phenole.</td>
<td>Dioxybenzole.</td>
</tr>
</table>

Brenzkatechin: Schmelzpunkt 102° *C.*, Siedepunkt 240—245° *C.* Die wässrige Lösung wird durch verd. Fe_2Cl_6-Lösung lebhaft grün gefärbt, auf nachherigen Zusatz weniger Tropfen einer verd. CO_3HNa-Lösung rein violett; Essigsäure regenerirt die grüne Färbung.

Hydrochinon: Schmelzpunkt 169° *C.* Liefert beim Kochen seiner wässrigen Lösung mit Fe_2Cl_6 Chinon, welches sich durch seinen penetranten Geruch verräth. Eine wässrige Hydrochinonlösung wird durch NH_3 gebräunt. Beim Erhitzen der trockenen Substanz im Glührohre entsteht ein stellenweise indigoblau gefärbtes Sublimat.

Brenzkatechin wie Hydrochinon reduciren ammoniakalische Höllensteinlösung schon in der Kälte, alkalische Kupferlösung erst beim Erwärmen.

Indoxylschwefelsaures Kalium (sog. Harnindican). 30 Cbc. Harn werden in einem Schüttelglase mit ca. 5 Cbc. Chloroform, dann mit wenigen Tropfen Natriumhypochloritlösung und rasch mit dem der Harnmenge gleichen Volum conc. reinen HCl versetzt. Der sich nach dem Salzsäurezusatz röthende Harn gibt an das Chloroform einen röthlichen, blauvioletten oder blauen Indigofarbstoff ab, alle von einem charakteristisch spectroskopischen Verhalten (vgl. Spectraltafel Nr. 14).

Ueber die Darstellung des Indirubins und Indigotins aus dem Harne durch starke HCl cf. S. 80.

Salicylsäure, $C_6H_4\langle{}^{OH}_{COOH}$. Nachweis: Eine Harnprobe wird im Reagensrohre tropfenweise mit einer neutralen Eisenchloridlösung versetzt; anfangs entsteht dabei eine weißliche Fällung von Ferriphosphat, erst später durch die Salicylsäure eine intensive Violettfärbung der Flüssigkeit. Kleinere Mengen der Säure werden aufgefunden, indem man 100—200 Cbc. Harn auf dem Wasserbade eindampft, den Rückstand mit HCl ansäuert und mit Aether ausschüttelt. Der Aether läßt nach dem Verdunsten die Salicylsäure in Form großer Krystallwarzen zurück, welche mit Wasser aufzunehmen und mit Fe_2Cl_6 zu prüfen sind.

Gallussäure, $C_6H_2(OH)(OH)(OH)(COOH)$. Nachweis: Fe_2Cl_6 erzeugt in gallussäurehaltigen Harnen eine blaugrüne Färbung.

Jod und **Brom.** Von den Halogenen können für den Harn außer Chlor (cf. S. 96) auch Jod und Brom in Betracht kommen, wenn diese nämlich als Medicamente dem Organismus beigebracht wurden. Brom wie Jod sind dann im Harne als Alkalisalze vorhanden, aus welchen dieselben, bevor der Harn mit Chloroform oder Schwefelkohlenstoff ausgeschüttelt wird, erst in Freiheit gesetzt werden müssen, was durch einen Zusatz von conc. roher NO_3H oder von Chlorwasser zu geschehen hat. Die Methode des Bromnachweises bei Anwesenheit von Jod ist gleichfalls die gewöhnliche (vgl. S. 18).

C. Abscheidung und Nachweise pathologischer Harnbestandtheile.

Glykose

bei Diabetes. Ob Spuren davon sich auch im normalen Harne vorfinden, läßt sich wegen der Anwesenheit ähnlich sich verhaltender Stoffe (cf. S. 85) schwer entscheiden und ist noch immer controvers.

Zum qualitativen wie quantitativen Nachweise der Glykose im Harn benutzt man die auf S. 22 bis S. 28 beschriebenen Methoden. Beim Kochen eines pathologisch zuckerhaltigen Harnes mit der *Fehling*'schen Lösung bleibt es nicht bei einer Reduction geringer Mengen des Kupferoxydsalzes zu gelöst bleibendem Kupferoxydul (was ziemlich jeder normale Harn thut) stehen, sondern es bildet sich sofort ein starker, gelb bis roth gefärbter Niederschag; dieser entsteht hier schon deshalb so leicht, weil dem diabetischen Harne die Stoffe (z. B. Kreatinin) fehlen oder darin wenigstens sehr zurücktreten, welche im normalen das Cu_2O in Lösung halten. — Aus eiweißhaltigen Harnen sind vor Anstellung der Zuckerproben erst die Albuminstoffe durch schwaches Ansäuern mit Essigsäure und Kochen zu entfernen.

Bei dem sogenannten Diabetes der Wöchnerinnen (Resorptionsdiabetes) ist der im Harne während der Milchstauung auftretende Zucker keine Glykose, sondern Milchzucker.

Inosit
tritt bei Diabetes insipidus (Inositurie) und auch im D. melittus (bei Mangel an kohlehydrathaltiger Kost) sowie bisweilen bei Thieren nach dem Diabetesstiche im Harne auf; normal scheint er darin zu fehlen.

Hypoxanthin
im Harne bei Affectionen des Knochenmarks in der Leukämie.

Die Abscheidung und der Nachweis dieser Stoffe im Harne sind die gleichen wie beim Fleischextracte (cf. S. 28 u. S. 66).

Mucin
findet sich nur in stark alkalischem Harne.

Eiweißstoffe
(Serumalbumin und Serumglobulin) bei Albuminuria vera und spuria.

Hemialbumose
(*Bence-Jones*'scher Eiweißkörper) bei Affectionen des Knochenmarks.

Auf diese Substanzen ist der Harn in derselben Weise wie die Transsudate (vgl. S. 72) direct zu prüfen. Zum Eiweißnachweis für den praktischen Gebrauch eignet sich besonders die glasige Metaphosphorsäure; neben vollständiger und leicht sichtbarer Fällung der Eiweißkörper bietet sie den anderen Reagentien gegenüber den Vortheil, daß sie als Pulver, in einem mit Glasstopfen verschließbaren Gläschen, leicht transportabel und nicht zersetzlich ist, und daß damit die Reaction ohne Erwärmen angestellt werden kann.

Zum Nachweis der Hemialbumose wird der Harn mit Kochsalz kalt gesättigt, mit Essigsäure schwach angesäuert, zum Kochen erhitzt, vom ev. entstandenen Eiweißcoagulum abfiltrirt und das Filtrat sogleich durch Abdampfen auf dem Wasserbade etwas concentrirt. Beim Erkalten scheidet sich die Hemialbumose flockig aus und wird durch die auf S. 31 namhaft gemachten Reactionen als solche erkannt.

Peptone
(Peptonurie scheint durch Eiterungsprocesse wie durch

Zum Nachweis der Peptone wird der eingedickte Harn in stehender Wassersäule der Dialyse unterworfen, das Dialysat auf dem

eine croupöse Entzündung der Lunge bedingt zu werden).

Wasserbade eingedampft und mittelst der *Millon*'schen wie Biuretprobe (cf. S. 31) auf Peptone geprüft.

Hämoglobin.

Das Hämoglobin wie seine nächsten Derivate können im Harne nur spectralanalytisch sicher erkannt werden. Carmin, welches in alkalischer Lösung ein dem Oxyhämoglobin ähnliches Spectralverhalten aufweist (Taf. IV, Spectrum 1), geht aus dem Digestionstractus nicht in den Harn über.

Gallenpigmente
bei Gelbsucht und nach Phosphorvergiftung.

Die *Gmelin*'sche Gallenfarbstoffprobe (cf. S. 49) ist am Harn direct ausführbar, auch Eiweißstoffe maskiren die Reactionsfärbung kaum; der grüne Ring, welcher bei dem Farbenwechsel der charakteristischste ist, muß deutlich gesehen werden, falls das Resultat ein positives sein soll. Bei Anwesenheit von Gallenpigmenten ist der Harn meist stark (gelbbraun bis grasgrün) tingirt, schäumt beim Schütteln stark auf, und der Schaum zeigt alsdann oft einen grünlichen Schimmer.

Gallensäuren
bei häpatogenen, nicht bei hämatogenen Icterus.

1—2 Cbc. Harn werden in einem Porzellanschälchen auf dem Wasserbade eingedunstet, der Rückstand mit 3—5 Tropfen 0,2 %iger Rohrzuckerlösung und mit der gleichen Tropfenzahl conc. rohen Schwefelsäure benetzt; beim Erwärmen auf etwa 70° *C.* färbt sich bei Anwesenheit von Gallensäuren die Randzone der Flüssigkeit purpurviolett; nach längerer Digestion bei 50° *C.* pflegt die Purpurfärbung noch intensiver zu werden.

Auch aus dem Harne lassen sich die Gallensäuren durch Fällen mit Bleiessig, Zersetzen der Bleisalze durch Eindampfen mit Soda und absolutem Alkohol abscheiden (vgl. S. 46) und so für einen reineren Ausfall der *Pettenkofer*'schen Reaction (S. 47) vorbereiten.

Leucin und Tyrosin
nur in gewissen Fällen von acuter Lebererweichung.

Der möglichst frische Harn wird mit Bleiessig gefällt, das Filtrat durch SH_2 entbleit und die vom Schwefelblei abfiltrirte Flüssigkeit durch Eindampfen syrupös gemacht. In der Kälte krystallisirt Leucin wie Tyrosin aus; ersteres wird nach mehrtägigem Stehen des Niederschlages durch siedenden absoluten Alkohol vom Tyrosin getrennt und beide Stoffe auf ihre Reactionen (cf. S. 41 bis S. 43) geprüft.

Mittlerer Gehalt des Harnes an seinen vorherrschenden Bestandtheilen.

a. Organische:

	Pro die		%-Gehalt des Harnes.	Pathologische	
	pro Person.	pro Kilo Körpergewicht.		Vermehrung bei:	Verminderung bei:
Harnstoff.	Männer: 22—43 gr.	0.37—0.6 gr.	2.5—3.2	Acme aller acuten fieberhaften Krankheiten.	allen chronischen Leiden.
	Frauen: 16—28 gr.	0.36—0.43 gr.	1.7—2.8		
Harnsäure.	0.2—1.0 gr.	0.008 gr.	0.03	Circulations- und Respirationsstörungen; im Paroxysmus des Wechselfiebers.	Gicht; Abschwellen krankhaft geschwellter Milz.
Kreatinin.	0.5—1.3 gr. (sinkt sehr bedeutend bei absoluter Abstinenz).		0.067	acuten Fieberprocessen.	Anämie, Diabetes, Morbus Brightii chronicus, Tetanus.
Hippursäure.	0.3—1.0 gr.		0.02—0.06		
Phenolschwefelsäure.	0.0011 gr.			Peritonitiden; acuter, von Diarrhoe begleiteter Tuberculose.	
Hydrobilirubin resp. dessen Chromogen.	circa 1.0 gr.			Fieber.	

b. Anorganische:

	pro Person.	Vermehrung bei:	Verminderung bei:
P_2O_5.	2.3—3.8 gr. (Maximum: 8.0 gr.)	schwankend in den einzelnen Krankheitsphasen (besonders beim Fieber).	
SO_3.	1.37—2.48 gr.		
ClNa.	10—18 gr.	während der Paroxysmen des Wechselfiebers.	allen acuten fieberhaften Krankheiten.
NH_3.	wechselnd nach der Kost 0.16 (Pflanzennahrung) bis 0.87 gr (reine Fleischdiät).		

Beziehungen des Harnstoffs zu den CO_2-Derivaten und zu den Cy-Verbindungen.

$$O = C\begin{cases} OH \\ OH \end{cases} \qquad O = C\begin{cases} NH_2 \\ OH \end{cases} \qquad O = C\begin{cases} NH_2 \\ NH_2 \end{cases}$$

(Kohlensäure) (Carbaminsäure) (Harnstoff Carbamid)

$$CO_2 + 2NH_3 = CO\langle{}^{NH_2}_{O\text{-}NH_4}$$

(Carbaminsaures Ammonium)

Beim Erhitzen auf 130 – 140° *C.*:

$$CO\langle{}^{NH_2}_{O\text{-}NH_4} - H_2O = CO\langle{}^{NH_2}_{NH_2}. \qquad CO\langle{}^{O\text{-}NH_4}_{O\text{-}NH_4} - 2H_2O = CO\langle{}^{NH_2}_{NH_2}.$$

(Carbamins. Ammon.) (Harnstoff) (Ammoniumcarbonat) (Harnstoff)

Beim Erhitzen mit starken Mineralsäuren oder Alkalien:

$$CO\langle{}^{NH_2}_{NH_2} + {}^{H_2O}_{H_2O} = CO\langle{}^{O\text{-}NH_4}_{O\text{-}NH_4}.$$

(Harnstoff) (Ammoniumcarbonat)

Beim Versetzen der Lösung mit etwas Salpetersäure:

$$NH\text{-}C\text{-}NH + H_2O = CO\langle{}^{NH_2}_{NH_2}$$

(Cyanamid = Carbodiimid) (Harnstoff)

Beim Eindampfen der Lösung (*Wöhler*. 1828):

$$CO = N\text{-}NH_4 = CO\langle{}^{NH_2}_{NH_2}.$$

(Isocyansaures Ammonium) (Harnstoff)

Harnstoff liefert beim Erhitzen Isocyanursäure, und aus dieser entsteht weiterhin Isocyansäure (vgl. S. 81).

Beziehungen des Harnstoffs zur Harnsäure.

1. **Harnsäure** bei Einwirkung von kalter conc. NO_3H:

$$\begin{matrix} HN-CO \\ | \quad | \\ CO \quad C-NH \\ | \quad \| \quad >CO \\ HN-C-NH \end{matrix} + H_2O + O = CO\left\langle\begin{matrix}HN-CO\\HN-CO\end{matrix}\right\rangle CO + CO\left\langle\begin{matrix}NH_2\\NH_2\end{matrix}\right. .$$

(Harnsäure nach *Medicus*) (Alloxan = Mesoxalylharnstoff) (Harnstoff)

2. **Alloxan** mit Barytwasser gelinde erwärmt und das Baryumsalz durch SO_4H_2 zersetzt:

$$C_4H_2N_2O_4 + H_2O = CO\left\langle\begin{matrix}NH-CO-CO-CO-OH\\NH_2\end{matrix}\right. .$$

(Alloxan) (Alloxansäure)

3. **Baryumalloxanat** mit viel Wasser 10 Minuten lang gekocht:

$$\begin{matrix} CO-N-CO-NH_2 \\ | \quad | \\ CO \quad Ba \\ | \quad | \\ CO-O \end{matrix} + H_2O = \begin{matrix} CO-O \\ | \quad | \\ CO \quad Ba \\ | \quad | \\ CO-O \end{matrix} + \begin{matrix} NH_2 \\ | \\ CO \\ | \\ NH_2 \end{matrix} .$$

(Baryumalloxanat) (Baryummesoxalat) (Harnstoff)

4. **Alloxansäure** mit JH erhitzt:

$$C_4H_4N_2O_5 = CO\left\langle\begin{matrix}NH-CH_2\\ \quad | \\NH-CO\end{matrix}\right. + CO_2.$$

(Alloxansäure) (Hydantoïn = Glykolylharnstoff)

5. **Alloxan** mit NO_3H behandelt:

$$C_4H_2N_2O_4 + O = CO\left\langle\begin{matrix}NH-CO\\ \quad | \\NH-CO\end{matrix}\right. + CO_2.$$

(Alloxan) (Parabansäure = Oxalylharnstoff)

6. **Parabansäure** mit Alkalien behandelt:

$$C_3H_2N_2O_3 + H_2O = CO\left\langle\begin{matrix}NH-CO-CO-OH\\NH_2\end{matrix}\right. .$$

(Oxalylharnstoff) (Oxalursäure)

7. **Oxalursäure** mit Wasser gekocht:

$$C_3H_4N_2O_4 + H_2O = \begin{matrix}COOH\\ | \\COOH\end{matrix} + CON_2H_4.$$

(Oxalursäure) (Oxalsäure) (Harnstoff)

---

1. **Bromacetylharnstoff** beim Kochen mit alkoholischem NH_3:

$$CO\left\langle\begin{matrix}NH_2\\NH-CO-CH_2Br\end{matrix}\right. = CO\left\langle\begin{matrix}NH-CH_2\\ \quad | \\NH-CO\end{matrix}\right. + BrH.$$

(Bromacetylharnstoff) (Hydantoïn)

2. **Harnstoff** beim Erhitzen mit Oxalsäure und Phosphoroxychlorid:

$$\begin{matrix}COOH\\ | \\COOH\end{matrix} + CO\left\langle\begin{matrix}NH_2\\NH_2\end{matrix}\right. = \begin{matrix}CO-NH\\ | \quad >CO\\CO-NH\end{matrix} + H_2O.$$

(Oxalsäure) (Harnstoff) (Parabansäure)

Weitere Synthesen:

1. **Harnsäure** durch Schmelzen von Glykocoll mit Harnstoff bei 220°*C. (Horbaczewski).*
$C_2H_5NO_2 + 3CON_2H_4 = C_5H_4N_4O_3 + 2H_2O + 3NH_3$.
2. **Allantoïn**: Bromglykolsaures Silber, $CHBr(OH) \cdot CO \cdot OAg$ liefert beim Erhitzen mit H_2O Glyoxylsäure, $C_2H_2O_3$; wird diese mit 2 Th. Harnstoff 10 Stunden lang auf 100° erhitzt, das Product mit seinem 4-fachen Gewicht Alkohol extrahirt, abgedunstet, der Rückstand in 15-facher Menge kochendem H_2O gelöst, so scheidet sich aus der filtrirten Lösung beim Erkalten Allantoïn aus *(Grimaux).*

Beziehungen der Harnsäure und des Harnstoffs zu den Xanthinkörpern und zum Guanidin.

1. **Harnsäure** wird in alkalischer Lösung durch sehr natriumarmes Natriumamalgam in Xanthin und Hypoxanthin umgewandelt *(Strecker* u. *Reineck)*.
2. **Harnsäure** liefert beim Kochen mit verd. NO_3H Parabansäure (cf. Taf. auf S. 68).
3. **Guanin** gibt beim Behandeln mit Kaliumchlorat und Salzsäure Parabansäure, Guanidin, Oxalursäure, Oxalsäure und Harnstoff (cf. Taf. auf S. 67).
4. Aus **Theobromin** und Chromsäuremischung wird Monomethylparabansäure, aus **Coffeïn** durch Oxydation mit Kaliumchromat und Schwefelsäure Dimethylparabansäure (cf. Taf. auf S. 68) erhalten.
5. **Xanthin** liefert beim Erwärmen mit HCl und Kaliumchlorat auf 50—60° *C.* Harnstoff und Alloxan.
6. Aus **Biuret** entsteht beim Erhitzen mit Salzsäuregas auf 100° *C.* Guanidin:

$$C_2O_2N_3H_5 + HCl = \underset{\text{(Salzsäure-Guanidin)}}{CN_3H_5 \cdot ClH} + CO_2.$$

7. **Guanidin** mit Barytwasser gekocht, gibt Harnstoff:

$$\underset{\text{(Guanidin)}}{\begin{matrix} NH_2 \\ | \\ C{=}NH \\ | \\ NH_2 \end{matrix}} + H_2O = \underset{\text{(Harnstoff)}}{\begin{matrix} NH_2 \\ | \\ CO \\ | \\ NH_2 \end{matrix}} + NH_3.$$

8. **Carbodiimid** liefert beim Erhitzen mit $ClNH_4$ in alkoholischer Lösung Guanidin:

$$\underset{\text{(Carbodiimid)}}{C\begin{matrix} \diagup NH \\ \diagdown NH \end{matrix}} + ClNH_4 = \underset{\text{(Guanidin)}}{C\begin{matrix} \diagup NH_2 \\ - NH_2 \\ \diagdown NH \end{matrix}}.$$

Orthokohlensäureäther mit NH_3-Lösung erhitzt, geben statt des zu erwartenden Carbontetramids gleichfalls Guanidin:

$$\underset{\text{(Orthokohlensäureäther)}}{C\begin{matrix} \diagup OC_2H_5 \\ - OC_2H_5 \\ - OC_2H_5 \\ \diagdown OC_2H_5 \end{matrix}} + 4NH_3 = \underset{\text{(Carbontetramid)}}{C\begin{matrix} \diagup NH_2 \\ - NH_2 \\ - NH_2 \\ \diagdown NH_2 \end{matrix}} + 4C_2H_5\text{-}OH.$$

$$\underset{\text{(Carbontetramid)}}{C\begin{matrix} \diagup NH_2 \\ - NH_2 \\ - NH_2 \\ \diagdown NH_2 \end{matrix}} = \underset{\text{(Guanidin)}}{C\begin{matrix} \diagup NH_2 \\ - NH_2 \\ \diagdown NH \end{matrix}} + NH_3.$$

Maßanalytische Bestimmungen der klinisch wichtigeren Harnbestandtheile.

I. Bestimmung des Chlors mittelst Silbernitratlösung nach *Mohr*.

Princip: In einer neutralen Lösung von Chlornatrium, Kaliumchromat und Natriumphosphat bewirkt Silbernitrat solange, wie in der Lösung noch mit Silber unverbundenes Chlor vorhanden ist, ausschließlich einen Niederschlag von Chlorsilber; erst wenn alles Chlor als Chlorsilber ausgefällt ist, entsteht Silberchromat, und nach vollständiger Ausfällung der Chromsäure würde schließlich auch die Phosphorsäure sich als Silberverbindung ausscheiden. Im Harne verhindert deshalb die Anwesenheit der Phosphorsäure keineswegs, das Kaliumchromat als Indicator darauf, daß sämmtliches Chlor, mit Silber verbunden, ausgefällt ist, zu benutzen; aber stets ist bei der Ausführung dieser Bestimmung zu berücksichtigen, daß die einzelnen Vorgänge scharf gesondert nur in neutraler Lösung verlaufen.

Man bedarf zur Chlorbestimmung nach dieser Methode:

1. Eine Höllensteinlösung von bekanntem Gehalte; 1 Cbc. derselben hat zu entsprechen 0.010 gr ClNa = 0.006065 gr Cl.
2. Fein zerriebenes, chlorfreies Calciumcarbonat.
3. Eine kalt gesättigte Lösung von Kaliumchromat.

Ausführung: 5 oder 10 Cbc. Harn werden in einer kleinen Platinschale auf dem Wasserbade bis zur Syrupsconsistenz eingedickt und alsdann mit etwa 2 gr (bei diabetischem Harne mit 4 oder 5 gr) chlorfreien Salpeter über freier Flamme zuerst gelinde, später bis zum Schmelzen des Salpeters und bis sich die Kohle vollständig oxydirt hat, erhitzt. Die weiße Salzmasse wird in wenig heißem Wasser gelöst und in ein Becherglas gebracht, das Platingefäß noch einige Male mit warmem Wasser ausgekocht und die Auskochungen gleichfalls in's Becherglas umgegossen. Die alkalisch reagirende Flüssigkeit wird bis zu eingetretener schwach saurer Reaction tropfenweise mit chlorfreier Salpetersäure versetzt und durch eine Messerspitze chlorfreien Calciumcarbonates der Salzlösung ihre jetzt schwach saure Beschaffenheit wieder genommen. Zur Mischung fügt man nun einen Tropfen der neutralen Kaliumchromatlösung und läßt, unter stetem Umrühren mit einer beiderseits zugeschmolzenen Glasröhre, von der titrirten, neutralen Höllensteinlösung tropfenweise solange zufließen, bis die beim Zutropfen derselben entstehende röthliche Färbung nach dem Umrühren nicht mehr verschwindet.

Berechnung: Da 1 Cbc. der Silberlösung 10 Milligr. ClNa = 6.065 Milligr. Cl entsprechen, so würden z. B. bei Veraschung von 10 Cbc. Harn 11 Cbc. verbrauchter Silberlösung $11 \times 0.010 = 0.11$ gr Kochsalz = 1.1% ClNa oder $11 \times 0.006065 = 0.0667$ gr Chlor = 0.67% Cl entsprechen.

II. Bestimmung der Phosphorsäure mittelst Uranlösung nach *Neubauer*.

Princip: Phosphate werden in essigsaurer Lösung bei Anwesenheit freier Essigsäure durch Uranyllösungen bei Siedetemperatur vollständig ausgefällt. Der dabei entstehende Niederschlag von PO_4H (UrO_2) resp. (bei Gegenwart von Ammoniumsalzen) von PO_4 (NH_4) (UrO_2) enthält ca. 20.0% P_2O_5, ist unlöslich in Wasser wie in Essigsäure, löslich dagegen in Mineralsäuren; bei einem genügenden Ueberschuß von Acetaten fällt derselbe beim Erhitzen wieder vollständig nieder. Der entstehende Phosphatniederschlag ist von gallertiger Beschaffenheit, und sein Erscheinen läßt sich deshalb nur im Anfange gut beobachten, weshalb man zur Feststellung des Endpunktes der Reaction das Verhalten des essigsauren Urans zu Ferrocyankalium als Tüpfelmethode in Anwendung bringt. Dieses besteht darin, daß beide Salze bei ihrem Zusammentreffen einen rothbraunen Niederschlag von Uranylferrocyanid bilden, während das gefällte Uranylphosphat durch Ferrocyankalium nicht weiter verändert wird. Da der Eintritt der Endreaction von dem Gehalte der Lösung an Natriumacetat beeinflußt wird, ist es erforderlich, stets ein gleiches Flüssigkeitsvolumen (50 Cbc.) zur Titrirung zu verwenden und demselben auch stets die gleiche Menge (5 Cbc.) einer bestimmten Natriumacetatlösung hinzuzusetzen.

Zur Bestimmung sind nothwendig:

1. Eine Uranlösung von bekanntem Gehalte.
2. Eine 10%ige Natriumacetatlösung, welche zugleich 10% freier concentrirten Essigsäure enthält.
3. Eine 10%ige Lösung von Ferrocyankalium, und außerdem zur Feststellung des Titers der Uranlösung
4. Eine Lösung von bekanntem Gehalte an Natriumphosphat.

Darstellung der Uranacetatlösung: Ungefähr 21.0 gr fein zerriebenes, reines gelbes Uranoxyd werden unter Zusatz von Essigsäure in ca. 700 Cbc. Wasser gelöst. Darauf bereitet man sich eine Natriumphosphatlösung aus dem frisch umkrystallisirten (nicht verwitterten) und zwischen Fließpapier sorgfältig getrockneten Salze, indem man davon 10.085 gr in Wasser löst, und die Lösung bis genau auf ein Liter mit Wasser verdünnt. Diese Lösung muß in 100 Cbc. 0.2 gr P_2O_5 enthalten, und demgemäß 50 Cbc. derselben nach dem Verdunsten einen Glührückstand von 0.1874 gr Natriumphosphat hinterlassen.

Sind die Uranacetatlösung und die Natriumphosphatlösung hergerichtet, so füllt man erstere Lösung in eine Bürette, die andere Lösung in eine andere Bürette, und läßt aus letzterer 50 Cbc. in ein Becherglas fließen, denen man noch 5 Cbc. der Natriumacetatlösung hinzufügt. Nachdem man die Mischung im Becherglase bis zum Kochen erhitzt hat, läßt man die Uranlösung hinzutreten, anfangs rascher, dann in Portionen von 0.5 Cbc.,

indem man nach jedesmaligem Erwärmen die Tüpfelprobe mit der Ferrocyankaliumlösung (ebenso wie auf S. 25 beschrieben wurde) vornimmt. Sobald auf der Porzellanplatte an der Berührungsfläche beider Tropfen eine leichte Braunfärbung erkennbar wird (also ein geringer Ueberschuß von Uranoxyd in der Flüssigkeit vorhanden ist), liest man den Stand der Uranlösung in der Bürette ab und wiederholt die Prüfung noch einmal, nachdem man das Gemisch im Becherglase zum Kochen erhitzt hat. Fällt jetzt die Braunfärbung wesentlich stärker als zuvor aus, so ist die Bestimmung mit der Vorsicht zu wiederholen, daß, nachdem die Flüssigkeit kurz zuvor zum Sieden erwärmt wurde, die Endreaction bei Annäherung an die beim vorigen Versuche bis zum Eintritt der Braunfärbung verbrauchten Cbc. der Uranlösung genau getroffen wird.

Ist auf diesem Wege gefunden, wieviel Cbc. der Uranlösung zur Fällung der 50 Cbc. Natriumphosphatlösung (= 0.1 gr P_2O_5) erforderlich sind, so wird die Uranlösung derart verdünnt, daß 20 Cbc. derselben 0.1 P_2O_5 (1 Cbc = 0.005 P_2O_5) entsprechen. Wären z. B. zur Fällung der 50 Cbc. Natriumphosphatlösung 10.6 Cbc. der Uranlösung verbraucht worden, so würden, um den gewünschten Titer zu erhalten, die 10.6 Cbc. noch mit 9.4 Cbc. Wasser zu verdünnen sein. Wollte man nun z. B. 240 Cbc. der nämlichen Lösung auf den richtigen Titer bringen, so müßte man denselben $\frac{240 \times 9.4}{10.6} = 212.8$ Cbc. Wasser hinzufügen.

Stets halte man bei den Phosphorsäurebestimmungen die Bedingungen ein, unter welchen bei Feststellung des Titers der Uranlösung gearbeitet wurde.

Ausführung: 50 Cbc. des filtrirten Harnes werden in einem Becherglase mit 5 Cbc. der Natriumacetatlösung gemischt, die Mischung erwärmt und alsdann die Uranlösung aus der Bürette langsam hinzufließen gelassen. Tritt die Fällung, welche der Harn durch die Uranlösung anfangs erfuhr, nicht mehr in ersichtlicher Weise ein, so beginnt die Tüpfelreaction mit der Blutlaugensalzlösung. Ist dabei eine Andeutung der Endreaction erzielt, so erhitzt man das Harngemisch und führt die Probe mittelst der Blutlaugensalzlösung abermals aus. Der Endpunkt der Reaction ist erreicht, wenn sich nach dem Kochen der Harnmischung beim Zusammenfließen beider Tropfen auf der Porzellanplatte eine Braunfärbung ausbildet.

Berechnung: Einem Cbc. der Uranlösung entsprechen 0.005 gr P_2O_5; würden also zur Ausfällung der Phosphorsäure in den 50 Cbc. Harn z. B. 13.8 Cbc. der Uranlösung erforderlich gewesen sein, so entsprächen dieselben 13.8×0.005 gr = 0,069 gr oder 0.138% P_2O_5.

III. Bestimmung des Harnstoffs mit Mercurinitrat nach *Liebig* (modificirt nach *Pflüger*).

Princip: Beim Zusammentreffen einer Harnstoff- und Mercurinitratlösung entsteht ein Niederschlag, welcher je nach der Concentration der Flüssigkeit und der Menge des Fällungsmittels auf ein Aequiv. Harnstoff ein oder mehrere Aequiv. Hg enthält. Nur wenn die Lösungen bei neutraler Reaction und in hinreichender Verdünnung auf einander einwirken, bildet sich eine weiße Fällung von der Zusammensetzung: $2\ (CON_2H_4).Hg\ (NO_3)_2 \cdot 3HgO$. Wenn in der Flüssigkeit die vollständige Umwandlung des Harnstoffs in diese Quecksilberverbindung erfolgt ist, färbt sich der weiße Niederschlag auf Zusatz von Natriumbicarbonat gelb, und zwar in Folge der Umwandlung des im Ueberschuß zugesetzten Mercurinitrats in basisches Mercuricarbonat oder in Quecksilberoxydhydrat. Dieser Farbenumschlag, welchen ein Tropfen der Lösung durch das Natriumsalz erfährt, wird als Endreaction für die vollständige Ausfällung des Harnstoffs verwerthet.

Bei Anwendung dieser Methode auf den Harn sind aus diesem sowohl die Phosphate und Sulfate, wie auch die Chloride und ev. vorhandene Eiweißstoffe (durch Coagulation) vorerst zu entfernen. Außerdem entsteht noch eine weitere Complication aus dem wechselnden Concentrationsgrade der Harnmischung.

Zur Ausführung der Harnstoffbestimmung sind erforderlich:

1. Titrirte Lösung von Mercurinitrat, von welcher 1 Cbc. 10 Milligr. Harnstoff anzeigt.
2. Barytmischung (bestehend aus 1 Vol. einer kalt gesättigten Baryumnitratlösung und 2 Vol. kalt gesättigten Barytwassers) zur Ausfällung der Sulfate und Phosphate.
3. Titrirte Höllensteinlösung, welche schon bei der Chlorbestimmung Verwendung fand (cf. S. 96), zur Ausfällung der Chloride.
4. Eine Normalsodalösung (bereitet aus 53 gr geglühter, chemisch reiner Soda auf 1 Liter Wasser [spec. G. = 1.053]), welche zur Neutralisation dient, und
5. Eine genau 2°/oige Harnstofflösung (10 Cbc. = 0.2 gr Harnstoff), dargestellt aus reinem, im Vacuum über Schwefelsäure getrockneten Harnstoff, zur Einstellung der Mercurinitratlösung.

Richtigstellung der käuflichen, titrirten Mercurinitratlösung: Vermittelst einer graduirten Pipette mißt man 10 Cbc. der 2°/oigen Harnstofflösung ab und bringt dieselben in ein kleines Becherglas. Mit der Mercurinitratlösung füllt man eine Bürette und läßt davon 19.5 Cbc. ununterbrochen in die Harnstofflösung einfließen. Dann neutralisirt man

mit der erforderlichen, nach untenstehender Tabelle[1]) für jeden besondern Fall leicht zu berechnenden Menge der Normalsodalösung die frei gewordene Salpetersäure und läßt darauf noch solange Mercurinitratlösung nachfließen, bis die Endreaction eintritt, d. h. bis ein mit dem Glasstab herausgenommener Tropfen der Harnmischung mit einem Tropfen des Natriumbicarbonatbreies beim Zusammenfließen auf einer schwarz unterlegten Glastafel eine Gelbfärbung annimmt. Eine eventuell sich als nothwendig erweisende Richtigstellung der Lösung hat in der schon mehrfach beschriebenen Weise zu geschehen. Das spec. Gewicht einer richtig gestellten Mercurinitratlösung beträgt bei 20.5° *C.* 1.0998 *(Pflüger).*

Ausführung: 40 Cbc. Harn, dessen Chlorgehalt zuvor bestimmt wurde, werden mit 20 Cbc. der Barytmischung gefällt und durch ein trocken gelassenes Filter filtrirt. Das Filtrat wird mit der zur Ausfällung der Chloride erforderlichen Menge titrirter Silberlösung versetzt, auf ein passendes, möglichst geringes Volum mit Wasser verdünnt, gut gemischt und durch ein nicht angefeuchtetes Papier filtrirt. Dem Filtrate vom Silberniederschlage entnehme man zur Ausführung einer jeden Bestimmung gerade soviel, als 10 Cbc. des Harnes entspricht.

Zu der Harnmischung, welche zum Zwecke der Harnstofftitrirung in ein Becherglas gegeben wird, läßt man nun die Quecksilberlösung aus der Bürette langsam hinzufließen, nimmt von Zeit zu Zeit einen Tropfen aus der Flüssigkeit heraus und prüft, wie oben beschrieben wurde, ob ein dicker Tropfen aufgeschwemmten Natriumbicarbonats denselben gelb färbt. Anfangs bleibt die weiße Quecksilberlösung weiß; dann kommt ein Stadium, wo sie gelb wird, das aber noch weit von dem richtigen Punkte entfernt ist. Man wartet, bis die gelbe Farbe sich schön ausgebildet hat; dann rührt man plötzlich mit dem Glasstab beide Tropfen gut durch einander. Die gelbe Farbe verschwindet wieder, der Niederschlag wird abermals schneeweiß. Man läßt alle Tropfen der Vergleichung wegen stehen. Besonders gut sieht man die Farbe, wenn man durch Neigen der Glastafel den Niederschlag, der fast wie Quecksilber rollt, auf ein Häufchen zusammendrängt.

[1]) Die richtig gestellte Quecksilberlösung braucht zur vollkommenen Neutralisation bei Titrirung von 10 Cbc., in denen 0,2 gr Harnstoff enthalten sind, auf 19,7 Cbc. 11,4 Cbc. Normalsodalösung, also:

1 Cbc.	Quecksilberlösung	gebraucht	=	0.5787	Cbc.	Normalsodalösung.
2	»	»	=	1.1574	»	»
4	»	»	=	2.3148	»	»
6	»	»	=	3.4722	»	»
8	»	»	=	4.6296	»	»
10	»	»	=	5.7870	»	»
12	»	»	=	6.9444	»	»
14	»	»	=	8.1018	»	»
16	»	»	=	9.2592	»	»
17	»	»	=	9.8379	»	»
18	»	»	=	10.4166	»	»

Geht man nun weiter, so kommt ein Punkt, wo die gelbe Farbe bei dem Verrühren des weißen Niederschlages mit Natriumbicarbonat nicht mehr schwindet. Sowie derselbe gelblich bleibt, ist der Augenblick gekommen, genau zu neutralisiren. Nur um wenige Zehntel ist man vom richtigen Punkte entfernt, der erreicht wird, indem man nach der genauen Neutralisation unter Vermeidung jeder Alkalescenz nach Zusatz von jedem der wenigen noch nöthigen 0.1 Cbc. auf den Index prüft, der diesmal sehr scharf erscheint, indem es leicht erkennbar ist, ob der weiße Niederschlag, wo er mit der Sodalösung in Berührung tritt, einen gelben Saum erhält. Um ein vollkommen richtiges Resultat zu erhalten, ist es meistens jedoch geboten, den Versuch nochmals in der Weise zu wiederholen, daß man sowohl das bei dem ersten Versuche gefundene Volum Mercurinitratlösung, wie das durch Rechnung gefundene Volum der zur Neutralisation erforderlichen Normalsodalösung sofort in einem Strahle einfließen läßt. Hierauf wird mit dem Zusatz der Quecksilberlösung fortgefahren, bis die nun endgültige Endreaction erscheint.

Eine Correctur der Resultate in Folge der Concentration der Harnprobe[1]) ist deshalb nothwendig, weil die Quecksilberlösung auf eine 2%ige Harnstofflösung eingestellt wurde, und die Titrirung eigentlich nur bei der gleichen Concentration mit einer entsprechenden Mercurinitratlösung beendigt werden kann. Die Ausführung dieser Correction (C) erhellt aus folgender Gleichung:

$$C = -(V_1 - V_2) \cdot 0{,}08,$$ in welcher

V_1 = dem Volum der Harnstofflösung + dem Volum der zur Neutralisation verwandten Sodalösung + dem Volum irgend einer anderen Flüssigkeit, welche, frei von Harnstoff, hinzugefügt wurde, und V_2 = dem Volum der verbrauchten Mercurinitratlösung ist[2]),

Bei der Berechnung addirt man also die zur Bestimmung angewendeten Cbc. der Harnmischung und die derselben zugesetzten Cbc. der Normalsodalösung; man erhält so V_1. Beträgt diese Summe z. B. 33,7, so zieht man die verbrauchten Cbc. der Quecksilberlösung (V_2) davon ab. Die sich ergebende Differenz, welche beispielsweise 18,4 betragen möge, hat man mit 0,08 zu multipliciren ($18{,}4 \cdot 0{,}08 = 1{,}472$ Cbc.), die als Product gefundene Anzahl von Cbc. (1,472 für diesen Fall) subtrahirt man von den verbrauchten Cbc. der Quecksilberlösung und rechnet die Differenz (hier 15,3 [denn $33{,}7 - 18{,}4 = 15{,}3$] $- 1{,}472 = 13{,}8$) auf Harnstoff um nach der Formel: 1 Cbc. der Mercurinitratlösung = 0,01 gr Harnstoff, also für unser Beispiel 13,8 Cbc. Quecksilberlösung = 0,138 gr Harnstoff.

---

[1]) Urine, welche weniger als 1/3 und mehr als 4% Harnstoff enthalten, sind durch Zusatz einer 2%igen Harnstofflösung zu concentriren resp. durch Wasser zu verdünnen, weil die obige Correcturformel auf diese nicht direct anwendbar ist.

[2]) Ergibt sich bei der Berechnung, daß $V_2 > V_1$ ist, so wird $C = +(V_2 - V_1) \cdot 0{,}08$.

Da nun die zur Bestimmung verwendeten Cbc. der Harnmischung unserer Voraussetzung nach 10 Cbc. Harn entsprechen, so würde sich in diesem Falle der Procentgehalt des untersuchten Harnes an Harnstoff nach der Formel: $\frac{0,138 \cdot 100}{10}$ auf 1,38 stellen.

IV. Bestimmung des Ammoniaks durch Normalschwefelsäure nach *Neubauer*.

Princip: Eine wässrige Lösung, welche freies NH_3 enthält, gibt dasselbe in einem abgeschlossenen Raume an verdünnte Schwefelsäure nach kurzer Zeit vollständig ab. Wendet man hierzu Normalschwefelsäure an, so kann man durch ein Zurücktitriren der Säure mit Normalnatronlauge die absorbirte Ammoniakmenge, durch welche ein äquivalenter Theil der Säure gesättigt wurde, in Erfahrung bringen.

Zur Bestimmung sind erforderlich:

1. Normalschwefelsäure.
2. Möglichst frisch bereitete Kalkmilch.
3. Normalnatronlauge.
4. Empfindliche Lackmustinctur (als Indicator).

Darstellung der Normallösungen;

Alle Normalsäuren werden so gestellt, daß 1 Liter derselben genau einem Grammäquivalente der Base entspricht, ein Cbc. der Normalsäure gerade ausreicht, um das Aequivalentgewicht der betreffenden Base, in Milligramm ausgedrückt, zu neutralisiren. So entspricht 1 Cbc. irgend einer Normalsäure z. B.

0,0562 gr KOH (= 0,0472 KO),
0,040 gr $NaOH$ (= 0,031 NaO),
0,0692 gr CO_3K,
0,053 gr CO_3Na_2,
0,017 gr NH_3 und
0,0855 gr $Ba(OH)_2$ (= 0,0765 BaO).

Umgekehrt entspricht aber auch 1 Cbc. einer Normalalkalilösung dem in Milligrammen ausgedrückten Aequivalentgewichte irgendeiner Säure. So ist z. B.

1. Cbc. einer Normalalkalilösung
= 0,063 gr NO_3H (= 0,062 NO_3 = 0,054 N_2O_5),
= 0,049 gr SO_4H_2 (= 0,048 SO_4 = 0,040 SO_3),
= 0,0365 gr HCl,
= 0,063 gr $C_2O_4H_2$ + 2aq. (Oxalsäure),
= 0,075 gr $C_4H_4O_6$ (Weinsäure),
= 0,060 gr $C_2H_4O_2$ (Essigsäure) und
= 0,046 gr CH_2O_2 (Ameisensäure).

Man braucht immer nur die bei den Titrirungen, zu welchen man sehr empfindliche Lackmustinctur oder eine äußerst verdünnte Rosolsäurelösung als Indicator benutzt, verbrauchten Cbc. der Normalsäure resp. der Normalalkalilösung mit $^1/_{1000}$ des Grammäquivalentes der abgewogenen oder abgemessenen freien Base resp. Säure zu multipliciren, um den Gehalt der zur Prüfung verwendeten Substanz an dieser kennen zu lernen. 1 Cbc. irgendwelcher Normalsäure bedarf zu seiner Sättigung stets 1 Cbc. einer Normalalkalilösung und umgekehrt.

Bei der Darstellung der Normalsäuren und Normalalkalilösungen geht man am zweckmäßigsten von der Oxalsäure aus und bereitet dieselbe, indem man 63 gr der durch wiederholtes Umkrystallisiren rein erhaltenen und nicht verwitterten Oxalsäurekrystalle ($C_2O_4H_2 + 2$ aq.) bei 17,5° *C.* in 1 Liter destillirtem Wasser löst. Die Normaloxalsäure dient dann sowohl zur Richtigstellung der Normalalkalilösungen wie auch indirect zur Herstellung der übrigen Normalsäuren. Zur Darstellung der Normalnatronlauge z. B. bereitet man sich aus reinem, kohlensäurefreien Aetznatron eine wässrige Lösung, welche im Liter etwa 50—60 gr NaOH enthält und stellt die Lösung alsdann in der Weise ein, daß man 10 Cbc. der Normaloxalsäure in ein Becherglas pipettirt, einige Tropfen Lackmustinctur hinzufügt und aus einer graduirten Bürette solange von der Aetznatronlösung zufließen läßt, bis die Farbe in Blau übergeht. Hätten sich hierzu z. B. 7 Cbc. der Natronlösung als nöthig erwiesen, so würden derselben auf je 7 Cbc. erst noch 3 Cbc. destillirtes Wasser hinzuzusetzen sein, bevor die Normallösung fertig gestellt wäre. Ist nun so eine Normalnatronlauge gewonnen, so unterwirft man dieselbe nochmals der sog. Urprüfung, indem man wiederum 10 Cbc. der Normaloxalsäure in ein Becherglas abmißt und durch wenige Tropfen Lackmustinctur prüft, ob jetzt thatsächlich 10 Cbc. der Natronlösung 10 Cbc. der Normaloxalsäure sättigen.

Ist auf diesem Wege eine Normalnatronlauge erhalten, so benutzt man dieselbe zur Darstellung einer Normalschwefelsäure, deren richtiger Gehalt (nach Fällung mit Cl_2Ba) durch Wägung des Baryumsulfates weiterhin zu constatiren ist.

Ausführung: In einem entsprechend geräumigen Exsiccator stellt man eine Glasschale mit 20 Cbc. des filtrirten Harnes und darüber, getragen von einem Dreifuße aus Glas, eine zweite, möglichst flache und niedrige Schale mit 10 Cbc. Normalschwefelsäure. Das Ganze wird, nachdem man dem Harne mit einer Pipette noch 20 Cbc. Kalkmilch zugesetzt hat, sofort mit der hermetisch schließenden Glasplatte bedeckt und mindestens 2 Tage stehen gelassen. Nach dieser Zeit wird der ungesättigt gebliebene Theil der Normalschwefelsäure mit Normalnatronlauge zurücktitrirt und berechnet.

Berechnung: Würden nach dem Versuche zur Sättigung der 10 Cbc. Normalschwefelsäure z. B. 8,7 Cbc. Normalnatronlauge verbraucht sein, so wären 1,3 Cbc. Normalschwefelsäure durch das aus dem Harne entwichene Ammoniakgas neutralisirt. Es entsprechen nun 1,3 Cbc. Normalschwefelsäure $0,017 \times 1,3 \triangleq 0,0221$ gr NH_3; diese waren in 20 gr Harn enthalten, dessen Procentsatz sich demnach auf 0,11 NH_3 belaufen würde.

Anhang:

Bestimmung der Harnsäure durch Wägung. Die quantitative Bestimmung der Harnsäure geschieht in analoger Weise wie ihr qualitativer Nachweis (S. 82). Nach *Heintz* setzt man zu 200 Cbc. des frischen Harnes 10 Cbc. conc. reine Salzsäure, läßt 2—3 Tage in einem kalten Raume stehen und wäscht den Niederschlag auf einem gewogenen Filter so lange aus, bis das abfließende Wasser keine Chlorreaction mehr gibt; dann wird die Harnsäure mit dem Filter bei 110° *C.* getrocknet, im Exsiccator abgekühlt und schließlich gewogen.

Da die Harnsäure in Wasser nicht ganz unlöslich ist und anderseits auch viele Verunreinigungen energisch zurückhält, ist die zu ihrer Reinigung erforderliche Wassermenge nach dem Filtriren zu sammeln und bei der Bestimmung derart in Berechnung zu ziehen, daß 30 Cbc. Wasser gegen den von der Harnsäure zurückgehaltenen Farbstoff ausgeglichen werden, dass für jeden folgenden Cbc. Waschwasser aber 0,045 Milligr. Harnsäure der gefundenen Menge hinzuaddirt werden.

Approximative Schwefelsäurebestimmung nach *P. Fürbringer.* Nicht unter 300 Cbc. Harn werden, falls derselbe zu concentrirt sein sollte, zuerst mit Wasser verdünnt und nach Salzsäurezusatz die darin gebundene Schwefelsäure durch Kochen in Freiheit gesetzt. Die heiße Lösung wird mit Cl_2Ba gefällt und so lange gewartet, bis sich der Baryumsulfatniederschlag möglichst vollständig zu Boden gesenkt hat; von diesem wird die überstehende Flüssigkeitsschicht mit einer Pipette vorsichtig entfernt und der Niederschlag alsdann in enge, graduirte Stehcylinder gespült, in welchen er sich rasch abzusetzen pflegt. Hat man sich durch eine Wägung über das Verhältniß, welches zwischen dem Gewichte des Barytniederschlages und der Gradtheilung der Maßcylinderchen besteht, einmal orientirt, so ist man bei allen weiteren Versuchsreihen im Stande, die Höhe des Niederschlages in das Gewicht desselben umzusetzen. Die nur aus sehr harnsäurereichen Harnen mitfallende Harnsäure alterirt die Genauigkeit des Verfahrens in kaum merklichem Grade.

Bestimmung des Eiweißes durch Wägung nach *Scherer.* Je nachdem sich die betreffende Harnprobe bei der qualitativen Prüfung als eiweißreich oder als eiweißarm erwies, verwendet man zu der quantitativen Bestimmung 50—100 Cbc. des filtrirten, ev. des durch Absetzenlassen geklärten Harnes. Man erhitzt die Harnmenge in einer hinreichend geräumigen Porzellanschale unter Umrühren über kleiner Flamme zum Kochen, setzt, wenn das Eiweiß nicht sogleich flockig ausfällt, einige Tropfen höchst verdünnter Essigsäure hinzu und filtrirt die Eiweißflocken durch ein bei 120° *C.* getrocknetes und gewogenes, aschefreies Filter ab. Man wäscht den Niederschlag so lange mit Wasser aus, bis das Filtrat auf Silbernitratlösung nicht mehr reagirt, dann mit Alkohol und zuletzt mit Aether. Filter mit Niederschlag werden bei 120° *C.* getrocknet, (nach

dem Erkalten im Exsiccator) gewogen und diese Operationen so oft wiederholt, bis nach weiterem Trocknen keine Gewichtsabnahme zu constatiren ist.

Um das Gewicht der Albuminasche zu erfahren, ist das Filter mit dem Niederschlage schließlich noch zu verbrennen.

Die unorganisirten Sedimente

des sauren Harnes:

1. Natrium- und Kaliumurat; meist amorph, nur ersteres selten in garbenförmig gruppirten Nadeln.

2. Harnsäure (Murexidprobe).
3. Calciumoxalat (Krystalle von Briefcouvertform [Fig. 24]).
4. Cystin sehr selten (in Form sechsseitiger oder rhombischer Tafeln).
5. Leucin und Tyrosin (cf. S. 42).

(2.–5.: deutlich krystallisirt oder krystallinisch.)

des alkalischen Harnes:

1. Neutrales Calciumphosphat; amorph.

2. Calciumcarbonat in weißen, oft haufen- oder bisquitförmig an einander hängenden Kügelchen.

3. Ammoniumurat in gelben Kugeln (Fig. 25).
4. Phosphorsaure Ammoniak-Magnesia (Tripelphosphat) in Sargdeckelformen (Fig. 25).
5. Saures Calciumphosphat (selten) in keilförmigen, strahlig verbundenen Krystallen.
6. Magnesiumphosphat (selten) in meist länglichen Tafeln mit schief aufgesetzter Endkante.

(3.–6.: deutlich krystallisirt oder krystallinisch.)

Kurzer Gang zur Analyse der Harnsteine

(nach *Loebisch*).

Man verbrennt das Steinpulver auf dem Platinblech:

A. Es hinterläßt keinen oder nur einen minimalen Rückstand;

B. Es wird wenig geschwärzt und hinterläßt einen mehr weniger reichlichen Rückstand.

A. Der Stein besteht ganz oder zum größten Theil aus organischer Substanz.

Man verdampft das Pulver mit Salpetersäure und fügt nach dem Erkalten Ammoniak hinzu.

Es entsteht eine purpurrothe Färbung, die bei Zusatz von Kalilauge in Violett übergeht, die ursprüngliche Substanz mit Kalium behandelt
- entwickelt keinen Geruch . . . **Harnsäure.**
- Geruch nach Ammmoniak . . . **Ammoniumurat.**

Es entsteht keine Färbung des Rückstandes, doch wird er nach Zusatz von Kalilauge gelbroth . . . . **Xanthin.**

Der Rückstand wird weder durch Kalilauge noch durch Ammoniak gefärbt; die ursprüngliche Probe ist löslich in Ammoniak; die Lösung hinterläßt beim Verdunsten sechsseitige Krystalle . . . **Cystin.**

Es entwickelt sich beim Glühen der Geruch nach verbranntem Horn; die Probe ist löslich in Kalilauge und aus der Lösung durch Salpetersäure im Ueberschuß fällbar . . . . **Eiweißsubstanzen.**

Die Probe erweicht in der Wärme, schmilzt beim Erhitzen unter Entwicklung eines aromatischen Geruches, das Pulver ist in Aether löslich . . . . **Urostealith.**

Das Steinpulver entwickelt beim Erhitzen purpurrothe Dämpfe und ein dunkelblaues, krystallinisches Sublimat; in concentrirter Schwefelsäure mit blauer Farbe löslich . . . . **Indigo.**

B. 1. Die Probe zeigt mit Salpetersäure und Ammoniak behandelt die Murexidreaction; sie deutet auf Urate.

Der Rückstand mit Wasser behandelt:

löst sich; die Lösung reagirt alkalisch
- Mit einem Tropfen Säure neutralisirt und mit Platinchlorid versetzt, erhält man einen gelben Niederschlag — **Kalium.**
- Die farblose Flamme des Gasbrenners wird gelb gefärbt — **Natrium.**

löst sich kaum; die etwaige Lösung ist wenig alkalisch; wird durch Essigsäure gelöst
- Es entsteht nach Zusatz von oxalsaurem Ammon ein weißer krystallinischer Niederschlag — **Calcium.**
- Es entsteht durch Ammoniumoxalat kein Niederschlag; jedoch nach Zusatz von Ammoniumchlorid, Natriumphosphat und Ammoniak ein krystallinischer Niederschlag von Ammoniummagnesiumphosphat — **Magnesium.**

2. Die ursprüngliche Probe zeigt die Murexidreaction nicht.

Man behandelt das ursprüngliche Steinpulver mit Salzsäure:

Es löst sich unter Aufbrausen . . . . **Calciumcarbonat.** **Magnesiumcarbonat.**

Es löst sich ohne Aufbrausen; man glüht die ursprüngliche Probe und prüft darauf von Neuem mit Salzsäure.
- Es erfolgt Lösung unter Aufbrausen . . . . **Calciumoxalat.**
- Es erfolgt kein Aufbrausen, man glüht im Tiegel
  - Die Probe schmilzt. Der ursprüngliche Stein mit Kalilauge behandelt,
    - entwickelt Ammoniak — **Tripelphosphat.**
    - entwickelt kein Ammoniak — **Neutr. Calciumphosphat** ($PO_4HCa + 2aq$).
  - die Probe schmilzt beim Glühen nicht und besteht aus — **Saurem Calciumphosphate** ($[PO_4]_2H_4Ca$).

Nachtrag.

Die *Charcot*'schen Krystalle.



Fig. 29. Die *Charcot*'schen Krystalle.

1853 entdeckten *Charcot* und *Robin* in einer leukämischen Milz farblose, der Hauptaxe nach verlängerte Octaëder (zweien an der Basis aneinandergelegten Pyramiden ähnlich), deren Winkel 18° und 162° messen; bisweilen besitzen dieselben eine Länge von 40—60 μ Länge und mehr. Die Krystalle sind wenig brechbar, unlöslich in Alkohol, Chloroform, Aether und Kochsalzlösung, wenig löslich in kaltem, löslich in kochendem Wasser, verdünnten Säuren, in kaustischen oder kohlensauren Alkalien, auch in Ammoniak.

Mit den *Charcot*'schen Krystallen, welche unter sehr verschiedenen Namen (*Neumann*'sche, *Böttcher*'sche, *Leyden*'sche Krystalle, *Schreiner*'sche Base u. s. w.) cursirten und bald für Calcium-, Ammonium- oder Tripelphosphat, bald für eine eiweißartige Substanz gehalten wurden, erwiesen sich auch die im schleimigen Tumor des Opticus, im condensirten Schleime der Gallengänge *(Förster)*, im leukämischen Blute (*Charcot* und *Vulpian)*, im Marke Leukämischer wie Gesunder *(Neumann)*, in den Fäces eines in Folge von Anchylostomum duodenale stark anämischen Individuums *(Bizzozero)* gefundenen, spießig verlängerten Krystalltafeln als identisch. Identisch damit sind fernerhin auch die Krystalle, welche sich beim Eintrocknen aus dem Sperma abscheiden; diese stammen aus dem Prostatasecrete, aus welchem sie sich auf Zusatz einer 1%igen Ammoniumphosphatlösung niederschlagen. *Schreiner* hat die Krystalle aus Sperma, Kalbsleber, Kalbsherz, Stierhoden etc. in Lösung gebracht und durch Umkrystallisiren gereinigt. Es sollen dieselben aus der phosphorsauren Verbindung einer Base von der Formel C_2H_5N bestehen, über 21% Krystallwasser und (trocken) über 35% P_2O_5 enthalten.

Obgleich sich, wie gesagt, die *Charcot*'schen Krystalle in sehr vielen Flüssigkeiten und Geweben des Organismus fanden, so wurde ihr Auftreten in den Sputis von *Leyden* wie *Unger* doch als charakteristisch für das Asthma bronchiale gedeutet und ihr Nachweis diagnostisch zu verwerthen gesucht.

Reactionen der therapeutisch wichtigsten Alkaloïde.

Löslichkeitsverhältnisse der Alkaloïde.

Nur wenige Alkaloïde sind in kaltem (z. B. Curare) oder in warmem (Pikrotoxin) Wasser leicht löslich. Dagegen sind die Salze der meisten Alkaloïde löslich in Wasser, und die darin wenig löslichen (z. B. die Chinin- und Morphinsalze) oder fast unlöslichen werden von säurehaltigem Wasser leicht als saure Salze aufgenommen; auf Zusatz eines Alkalis scheidet sich dann das freie Alkaloïd aus der wässrigen Lösung aus.

Aus saurer wässriger Lösung gehen nur wenige Alkaloïde (Colchicin, Digitalin, Pikrotoxin und Cantharidin) in Aether über, fast alle anderen aber aus alkalischer. Nach dem Ausschütteln der alkalischen Flüssigkeit mit Aether bleiben nur Morphin, Narceïn (beide löslich in Amylalkohol) und Curare (auch in Amylalkohol unlöslich) in der wässrigen Lösung zurück. Auf diese verschiedenen Löslichkeitsverhältnisse der Alkaloïde resp. ihrer Salze gründet sich *Otto's* Methode der Abscheidung derselben und ihrer Trennung von einander. — Die meisten Alkaloïde sind fest, amorph oder krystallisirt, nur wenige (z. B. Coniin, Nicotin) sind flüssig.

Allgemeine Alkaloïdreactionen.

Die wässrigen, ev. durch eine Spur Salzsäure bewerkstelligten Lösungen der Alkaloïdsalze geben, ebenso wie die Lösungen der in Wasser ziemlich löslichen reinen Alkaloïde selbst, mit seltenen Ausnahmen, sämmtlich die folgenden Reactionen:

1. Neutrale Platinchlorid- wie auch neutrale Goldchloridlösung erzeugen gelbe, amorphe oder auch krystallinische Niederschläge.

2. Quecksilberchlorid geht mit den Alkaloïden weiße krystallinische Metallverbindungen ein, welche in HCl löslich sind.

3. Gerbsäure fällt flockige, weiße bis gelbliche Alkaloïdtannate, die in HCl löslich sind.

Schwer oder gar nicht gefällt werden durch dieses Reagens die Morphinsalze.

4. J-JK-Lösung bewirkt flockige, braune Fällungen.

5. Natriumphosphormolybdanat (in saurer Lösung angewandt) erzeugt amorphe, gelbliche bis braungelbe voluminöse Niederschläge, die nach einiger Zeit (durch Reduction der Molybdänsäure) grünlich oder bläulich werden. Auch beim Erwärmen mit Natron oder Soda werden die durch das Reagens bewirkten Niederschläge unter Abscheidung des Alkaloïds zersetzt.

Specifische Reactionen einzelner Alkaloïde.

Morphin färbt conc. NO_3H blutroth, später wird die Flüssigkeit hellgelb.

Mit conc. SO_4H_2 in einem Porzellanschälchen auf 150° *C.* erwärmt, färbt sich die Flüssigkeit schwach purpurn bis schmutziggrün; nach dem Erkalten wird dieselbe auf Zusatz von NO_3H tief blutroth *(Husemann).*

Verd. neutrale Fe_2Cl_6-Lösung färbt neutrale Morphinsalzlösungen blau.

Verd. $Fe_2Cy_{12}K_6$-Lösung wird durch Morphinsalze reducirt, und in Folge dessen entsteht in der Flüssigkeit bei Anwesenheit von wenig Fe_2Cl_6 eine Blaufärbung durch Berlinerblau.

Eine Morphinacetatlösung reducirt beim Erwärmen eine ammoniakalische Höllensteinlösung, und die vom ausgeschiedenen metall. Silber abfiltrirte Flüssigkeit färbt sich auf Zusatz von NO_3H blutroth.

Strychnin $Cr_2O_7K_2$ fällt auch aus verd. Lösungen gelbes, krystallinisches Strychninchromat.

$Fe_2Cy_{12}K_6$ gibt einen grünlich gelben krystallinischen Niederschlag.

Tannin wie Chlorwasser bewirken weiße Fällungen.

Löst man auf einem Porzellantiegeldeckel den Krystall eines Strychninsalzes in einigen Tropfen conc. SO_4H_2, breitet die Lösung über das Porzellan aus und fügt ein Stückchen $Cr_2O_7K_2$ hinzu, so fließen beim Neigen des Porzellans violette Streifen von dem Salze ab, und schiebt man das Salz in der Flüssigkeit hin und her, so entstehen blaue und violette Schlieren, welche die ganze Flüssigkeit färben können. Prachtvoll fällt die Reaction aus, wenn Strychninchromat und Strychninferrocyanid feucht in conc. SO_4H_2 eingetragen werden *(Otto).*

Durch das kräftig desoxydirend wirkende Morphin wird die Reaction gestört.

Veratrin färbt kalte conc. SO_4H_2 erst gelb, dann orange,

blutroth, und nach einiger Zeit geht die Farbe in ein schönes Kirschroth über. Beim Erwärmen tritt die kirschrothe Färbung sofort ein.

Wenig des Alkaloïds mit der 6fachen Rohrzuckermenge gut verrieben, färbt conc. SO_4H_2 anfangs gelblich, nach einiger Zeit wird die Probe vom Rande aus grasgrün und schließlich blau. Beim Anhauchen geht der Uebergang von Gelb zu Grün viel rascher von Statten, und fügt man der Probe minimale Wassermengen hinzu, so färbt sie sich augenblicklich blau *(Weppen, Beckurts).*

Beim Erwärmen einer Spur von Veratrin mit einigen Cbc. starker HCl im Probirröhrchen färbt sich die Säure schön kirschroth, und die Färbung bleibt wochenlang beständig.

Atropin (= Daturin)

Mischt man zu der Lösung eines Kaliumdichromatkörnchens in wenigen Tropfen conc. SO_4H_2 Atropin, so entwickelt sich auf Zusatz einiger Wassertropfen ein an Bittermandelöl erinnernder Geruch.

Conc. SO_4H_2 färbt sich mit Atropin beim Erwärmen violett, später braungelb.

Charakteristische und auffälligere Farbenreactionen für **Muscarin, Coniin** und **Nicotin** fehlen noch. Beide letztgenannten Alkaloïde sind durch ihren charakteristischen Geruch ausgezeichnet, das Muscarin (wie fernerhin auch das Atropin und Physostigmin) durch die Wirkung auf den Contractionszustand der Irismuskulatur.

Muscarin reizt die peripheren Ganglien, welche den localen Oculomotoriustonus am Sphincter iridis unterhalten, und bewirkt so, da nur der schwache centrale Sympathicustonus am Dilatator pupillae daneben fortbestehen bleibt, eine außerordentlich starke Pupillenverengerung (Myosis).

Atropin lähmt dagegen die genannten Ganglien und schafft so unter Mitwirkung des am Dilatator pupillae bestehenden centralen Sympathicustonus das Maximum der Pupillenerweiterung (Mydriasis).

Physostigmin wirkt direct reizend auf die Irismuskulatur und verengert so wieder die durch Atropin erweiterte Pupille. Am atropinisirten Auge prägt sich die Physostigminwirkung deshalb so deutlich aus, weil an diesem der Oculomotoriustonus beseitigt ist; man kann deshalb auch nach ausschließlicher Physostigminvergiftung die verengerte Pupille durch Atropinapplication noch enger machen.

Von besonderem Interesse ist das **Muscarin** noch deshalb, weil es das einzige Alkaloïd ist, dessen Synthese bisher gelang. Es liefern nämlich

das Chlorid wie auch die Platinverbindung des Cholins (= Hydroxäthylentrimethylammonium, identisch mit Neurin, Sinkalin und Amanitin; synthetisch dargestellt durch Einwirkung von Aethylenchlorhydrin auf wässriges Trimethylamin bei 50—60° *C.*) beim Erwärmen mit sehr conc. NO_3H im Ueberschuß Muscarinchlorid, das durch Behandeln mit feuchtem Silberoxyd in Muscarinhydroxyd übergeht *(Schmiedeberg* und *Harnack).*

$$N\begin{cases}(CH_3)_3\\CH_2\text{-}CH_2OH\\Cl\end{cases} + O = N\begin{cases}(CH_3)_3\\CH_2\text{-}CH\\Cl\end{cases}\begin{cases}OH\\OH\end{cases}.$$

(Cholinchlorid) (Muscarinchlorid)

Das Muscarin würde sich zu dem Betaïn (identisch mit Oxyneurin und Lycin $= N\begin{cases}(CH_3)_3\\CH_2\text{-}COOH)\\OH\end{cases}$ ähnlich verhalten wie das Chloralhydrat (Trichloraldehyd) zur Trichloressigsäure.

Chinin schmilzt, auf Platinblech erhitzt, unter Auftreten des Geruches nach Bittermandelöl. Besonders die schwefelsaure Salzlösung zeichnet sich durch eine bläuliche Fluorescenz aus.

Mischt man eine Chininsalzlösung mit Chlorwasser und fügt sehr wenig Ammoniak hinzu, so wird die Flüssigkeit roth; auf mehr Ammoniakzusatz löst sich der anfangs entstandene Niederschlag wieder auf, und die Mischung färbt sich smaragdgrün.

$FeCy_6K_4$ färbt nach Zusatz einiger Tropfen Salmiakgeist Chininlösungen intensiv roth.

Beim Einleiten von Chlorgas in Wasser, welches suspendirtes Chinin enthält, entsteht zuerst eine purpurfarbige und violettrothe, später eine dunkelrothe Lösung, aus der sich zuletzt ein rother Niederschlag ausscheidet.

Analyse des Trinkwassers.

Die Zusammensetzung des Wassers hängt unmittelbar von derjenigen des durchströmten Bodens ab, und es ist daher leicht begreiflich, daß man nicht von einer allgemein gültigen normalen Zusammensetzung, wohl aber von den, am häufigsten in den Wässern vorkommenden Substanzen reden kann; solche sind: Alkalien und Erdalkalien, Eisen, Thonerde, Mangan, Kohlensäure, Schwefelsäure, Salzsäure, Salpetersäure, Kieselsäure, Phosphorsäure, Schwefel in Form von Sulfiden, ferner organische Stoffe und Gase (CO_2,O,N, bisweilen auch SH_2).

Wässer, welche reich an Ca- und Mg-Verbindungen sind, nennt man harte, solche, welche nur einen geringen Gehalt an diesen Salzen aufweisen, weiche Wässer. Das Grundwasser ist gewöhnlich ein hartes, das Flußwasser ein weiches Wasser, während das Quellwasser hart oder weich sein kann, sich aber meistens dem Flußwasser nähert. Man unterscheidet fernerhin permanent und transitorisch harte Wässer. Permanent harte enthalten gewöhnlich Erdkalisulfate (z. B. Gyps); transitorisch harte sind Wässer, in welchen Erdkalicarbonate (z. B. Kalkcarbonat) durch Vermittlung von CO_2, also als saure Carbonate gelöst sind; sie sind demnach nur vorübergehend hart, denn wird die Kohlensäure durch Kochen entfernt oder verflüchtigt sie sich von selbst, so fallen die Erdalkalicarbonate nieder, und das Wasser wird weich.

Die häufigsten Verunreinigungen des Wassers sind diejenigen löslichen Substanzen, welche von thierischen Auswurfsstoffen abstammen. Die in derart verunreinigten Wässern in abnorm großer Menge auftretenden Körper sind vorzugsweise: Alkali- und Erdalkalinitrite wie Nitrate, Ammoniumsalze, Chloride, Schwefelverbindungen und lösliche organische Substanzen.

Ein gutes Trinkwasser muß vollkommen klar, farb- wie geruchlos sein und einen (durch die gelösten Gase [CO_2, O] verursachten) frischen und keinen faden Geschmack besitzen. Es soll nicht mehr als 18—20 deutsche Härtegrade zeigen und 100,000 Theile desselben nicht mehr

als 50 Theile festen Rückstand hinterlassen,
» 0,5 » Salpetersäure (N_2O_5),
» 2—3 » Chlor,
» 8—10 » Schwefelsäure (SO_3) enthalten und zur Oxydation nicht mehr als 0,6—1,0 Theile Kaliumhypermanganat benöthigen. Mit dem *Neßler*'schen Reagens[1]) darf das Wasser nur eine schwache gelbliche Färbung annehmen (minimale Spuren von NH_3) und keine nachweisbare Mengen salpetriger Säure enthalten. Das Wasser darf endlich weder einen Bodensatz noch einen Rückstand (beim Filtriren durch ein sehr kleines Filter oder beim Verdunsten im Vacuum über conc. Schwefelsäure) geben, welcher bei der mikroskopischen Untersuchung (600—800fache Vergrößerung) Pilzsporen, organisirte Partikelchen oder bewegliche Infusorien erkennen läßt.

Qualitative Prüfung des Wassers.

Klarheit und **Färbung** werden in einer 70 Ctm. langen und ca. 2 Ctm. weiten Röhre aus farblosem Glase geprüft, welche unten durch eine völlig farblose, auf-

[1]) Bereitung des *Neßler*'schen Reagens: 50 Cbc. einer mit HgJ_2 heiß gesättigten, 1⁰/₀igen JK-Lösung werden nach dem Erkalten mit 20 Cbc. Wasser verdünnt und 2 Th. dieser Lösung mit 3 Th. conc. Kalilauge gemischt; ein etwa entstehender Niederschlag wird abfiltrirt und die Flüssigkeit gut verschlossen aufbewahrt.

gekittete Glasplatte geschlossen ist. Die Röhre wird bei der Prüfung auf eine weiße Unterlage gestellt und die Wassersäule von oben aus betrachtet.

Geruch (nach SH_2, Leuchtgas etc.) verräth sich am deutlichsten beim Erwärmen einer nicht zu geringen Wassermenge (ca. 200 Cbc.) in einer weithalsigen Flasche auf 40—50° *C.*

Kohlensäure. Das frisch geschöpfte Wasser wird in einem, mit Glasstopfen verschließbaren Cylinder mit völlig klarem Kalkwasser versetzt, so daß das Gefäß bis zum Stopfen gefüllt ist. Eine beim Schütteln sogleich oder nach einigen Minuten auftretende deutliche Trübung, die sich nach 1—2 Stunden als krystallinischer, in HCl unter Aufbrausen lösender Niederschlag (CO_3Ca) absetzt, beweist die Anwesenheit von CO_2.

Salzsäure wird im Wasser (ca. 20 Cbc.) durch NO_3Ag und NO_3H,

Schwefelsäure durch $BaCl_2$ und HCl nachgewiesen.

Phosphorsäure geht in den Niederschlag, welcher sich beim Kochen des Wassers (400 Cbc.) bildet; dieser wird mit HCl behandelt und die filtrirte salzsaure Lösung mit Ammoniummolybdanat und NO_3H geprüft.

Salpetrige Säure. 100 Cbc. Wasser werden mit etwas verd. reinen SO_4H_2 und Jodzinkstärkelösung versetzt; eine augenblickliche oder nach einigen Minuten eintretende Blaufärbung zeigt salpetrige Säure an.

Salpetersäure. 1. Ein Körnchen Brucin wird in einer Porzellanschale mit einigen Tropfen des zu prüfenden Wassers übergossen und eine dem Wasser gleiche Menge conc. (salpetersäurefreien!) SO_4H_2 zugesetzt. Noch bei Gegenwart von 0,01 Milligr. N_2O_5 im Liter Wasser tritt dann eine vorübergehende Rosafärbung des Brucinkornes ein; größere Salpetersäuremengen färben die ganze Flüssigkeit.

2. Werden 20 Cbc. Wasser mit 40 Cbc. (salpetersäurefreier!) SO_4H_2 und darauf (noch

heiß) mit wenigen Tropfen einer verd. Indigolösung versetzt, so entfärbt sich letztere, falls NO_3H zugegen ist.

3. Säuert man 100 Cbc. Wasser mit verd. reinen (salpetersäurefreien!) SO_4H_2 an, fügt ein Stückchen Zn hinzu und darauf Jodzinkstärkelösung, so zeigt eine sofortige oder nach Verlauf einer Minute entstehende Bläuung (bei Abwesenheit von salpetriger Säure) Salpetersäure an.

Schwefelwasserstoff ist zu erkennen

1. durch den Geruch und

2. an der Schwärzung eines feuchten, mit Bleizuckerlösung getränkten Papierstreifens, welcher über dem, in einem Kolben langsam zum Sieden erhitzten Wasser befestigt ist.

Sulfide. 300 Cbc. des Wassers werden in einem verschließbaren Gefäße mit etwas Natronlauge und Sodalösung versetzt; die klare Lösung wird von dem Niederschlage abgegossen, in einen engen Cylinder gefüllt und darin mit einer alkalischen Bleilösung (dargestellt durch Versetzen einer neutr. Bleiacetatlösung mit soviel NaOH, bis sich der anfangs entstehende Niederschlag wieder gelöst hat) gemischt. Eine braune oder schwarze Fällung oder eine bräunliche Trübung von SPb zeigt Sulfide (resp. auch freien SH_2) an.

Ammoniak. 100—150 Cbc. Wasser werden in einer verschließbaren Flasche mit wenig Natronlauge und Sodalösung gemischt. Hat sich der dabei entstandene Niederschlag von Calcium- und Magnesiumcarbonat abgesetzt, so wird die klare Lösung in einen engen Cylinder aus farblosem Glase umgefüllt, in welchem sie mindestens eine 15 Ctm. hohe Schicht einnehmen muß. Nun fügt man 1 Cbc. *Neßler*'sches Reagens hinzu, schüttelt um und beobachtet, indem man von oben durch die Flüssigkeitssäule auf ein untergelegtes Stück weißes Papier blickt, den auftretenden Farbenton. Ist die Farbe gelb bis roth, oder

entsteht gar ein rother Niederschlag, so ist die Anwesenheit von NH_3 erwiesen. — Die Prüfung ist mit destillirtem Wasser der Controlle wegen zu wiederholen.

Organische Substanzen werden erkannt:

1. an einer, bei stärkerem Erhitzen eintretenden Bräunung oder Schwärzung des Verdampfungsrückstandes einer etwa 250 Cbc. betragenden Wassermenge oder

2. an der Entfärbung einer sehr verd. Chamäleonlösung beim Kochen mit ca. 150 Cbc. des durch wenig Schwefelsäure schwach angesäuerten Wassers.

Eisenverbindungen.

a. Eisenoxydulverbindungen geben sich auf Zusatz von $Fe_2Cy_{12}K_6$ und HCl als *Turnbull's* Blau,

b. Eisenoxydverbindungen auf Zusatz von $FeCy_6K_4$ (als Berlinerblau) oder von SCyK (als leicht lösliches, rothes $[SCy]_6Fe_2$) zu erkennen.

Kalk und Magnesia.

50 Cbc. Wasser werden mit HCl angesäuert, darauf mit Ammoniakflüssigkeit übersättigt und mit Ammoniumoxalat versetzt. Eine weiße Fällung von Calciumoxalat zeigt Kalk an.

Das Filtrat von der Calciumfällung, welches durch Ammoniumoxalat nicht mehr getrübt werden darf, wird mit Natriumphosphat und nöthigenfalls mit etwas Ammoniak versetzt. Entsteht ein weißer, krystallinisch werdender Niederschlag von Tripelphosphat, so ist Magnesia zugegen.

Bleiverbindungen.

500 Cbc. Wasser werden in einen hohen Glascylinder gefüllt, mit HCl angesäuert und SH_2 eingeleitet. Eine eventuell entstehende bräunliche Färbung von SPb sucht man, wie bei dem Schwefelwasserstoffnachweise angegeben wurde, zu ermitteln.

Quantitative Prüfung des Wassers.

I. Bestimmung des festen Rückstandes.

300—500 Cbc. des filtrirten Wassers werden in einer tarirten Platinschale auf untergelegtem Asbestpapiere über einer kleinen Gasflamme vorsichtig und allmälig zur

Trockne verdampft und der Rückstand bis zu eintretender Gewichtsconstanz bei 150 bis 180° *C.* getrocknet, dann gewogen. Aus dem Glühverluste des Rückstandes ergibt sich weiterhin der ungefähre Gehalt des Wassers an organischen Substanzen. Das Resultat wird auf 100,000 Theile Wasser berechnet.

II. Bestimmung der Härte.

Princip. Wird die Lösung einer Alkaliseife mit einer Flüssigkeit zusammengebracht, welche Calcium- oder Magnesiumsalze enthält, so wird die Seife in der Weise zersetzt, daß sich fettsaures Calcium oder fettsaures Magnesium bildet.

$$SO_4Ca + 2C_{18}H_{35}O_2K = (C_{18}H_{35}O_2)_2Ca + SO_4K_2.$$

Weil nun äquivalente Mengen der Neutralsalze sowohl von Ca und Mg, wie auch von Ba und Sr genau gleiche Quantitäten derselben Seifenlösung zersetzen, so ist in der Einwirkung einer bestimmten Menge eines dieser Salze auf titrirte Seifenlösung ein geeigneter Ausdruck gewonnen, welcher den Härtebestimmungen als Maßstab zu Grunde gelegt werden darf.

Um den Punkt, bei welchem in einer Flüssigkeit die Umsetzung der Calcium- und Magnesiumsalze bei successivem Zusatze der Alkaliseifenlösung eine vollständige geworden ist, festzustellen, benutzt man die Eigenschaft der Alkaliseifen, beim Schütteln mit Wasser, welches frei von Erdalkalimetallsalzen ist, einen lange Zeit bleibenden Schaum zu bilden, während hingegen die fast unlöslichen Kalk- und Magnesiaseifen beim Schütteln mit Wasser nur einen schwachen, nicht bleibenden Schaum liefern. In dem Augenblicke also, wo die dem Wasser hinzugefügte Alkaliseifenlösung keine unverseift gebliebene Kalk- oder Magnesiasalze mehr antrifft, wird beim Schütteln ein starker, bleibender Schaum entstehen, während zuvor die dabei auftretenden spärlichen Schaumblasen in Secunden wieder zerfielen.

Den Grad der Härte drückt man in sog. «Härtegraden» aus, von welchen deutsche und französische unterschieden werden. Die deutschen Härtegrade entsprechen den in 100,000 Theilen Wasser enthaltenen Einheiten von Kalk (CaO) resp. Magnesia (MgO), die französischen dagegen den darin enthaltenen Einheiten von Calciumcarbonat resp. einer äquivalenten Menge von Magnesiumcarbonat.

Die Ausführung der Härtebestimmung erfordert:

1. Eine Chlorbaryumlösung von bekanntem Gehalte (0,523 gr reines, krystallisirtes $BaCl_2 + 2aq.$ in 1 Liter Wasser); 100 Cbc. derselben enthalten die 12 deutschen Härtegraden (= 0,012 gr CaO oder MgO) entsprechende Chlorbaryummenge. Diese dient zur Stellung der Seifenlösung.

2. Eine Seifenlösung (20 Th. Sapo medicatus in 1 Liter Alkohol von 56 Vol.-%), welche mittelst der Chlorbaryumlösung folgendermaßen gestellt wird:

In einen, durch Glasstopfen gut verschließbaren Schüttelcylinder von ca. 200 Cbc. Fassung bringt man 100 Cbc. der Chlorbaryumlösung und *läßt aus einer Bürette* die Seifenlösung (anfangs rascher, später langsamer)

zufließen, bis beim Schütteln der charakteristische, feinblasige, sich mindestens 5 Minuten unverändert erhaltende Schaum entsteht. Ist dieser Punkt eingetreten, so notirt man die verbrauchten Cbc. der Seifenlösung und verdünnt dieselbe mit Alkohol von 56° *Tr.* derart, daß 45 Cbc. derselben genau 100 Cbc. der Chlorbaryumlösung (= 12 deutschen Härtegraden) entsprechen.

a. Bestimmung der Gesammthärte. Die Prüfung wird in einem Schüttelcylinder mit 100 Cbc. Wasser in der nämlichen Weise wie zuvor ausgeführt. — Von einem zu harten Wasser, welches bei der Bestimmung mehr als 45 Cbc. der Seifenlösung erfordert, ist ein bestimmtes Volumen erst mit einer abgemessenen Menge destillirten Wassers zweckentsprechend zu verdünnen, bevor die Ergebnisse zutreffende werden können.

In magnesia- wie kalkarmen Wässern erfährt die Schaumbildung eine Behinderung, in harten Wässern dagegen tritt dieselbe früher ein als unter den Verhältnissen, bei welchen die Seifenlösung gestellt wurde; man berechnet deshalb die Gesammthärtegrade aus den entsprechenden Mengen der bei dem Versuche verbrauchten Seifenlösung nach beistehender, von *Faisst* und *Knauss* angegebenen Tabelle.

Tabelle von *Faisst* und *Knauss*.

Verbrauchte Seifenlösung:	Härtegrade:
3,4 Cbc.	0,5
5,4 »	1,0
7,4 »	1,5
9,4 »	2,0
Die Differenz von 1 Cbc. Seifenlösung entspricht 0,25 Härtegraden.	
11,3 Cbc.	2,5
13,2 »	3,0
15,1 »	3,5
17,0 »	4,0
18,9 »	4,5
20,8 »	5,0
Die Differenz von 1 Cbc. Seifenlösung entspricht 0,26 Härtegraden.	
22,6 Cbc.	5,5
24,4 »	6,0
26,2 »	6,5
28,0 »	7,0
29,8 »	7,5
31,6 »	8,0
Die Differenz von 1 Cbc. Seifenlösung entspricht 0,277 Härtegraden.	
33,3 Cbc.	8,5
35,0 »	9,0
36,7 »	9,5
38,4 »	10,0
40,1 »	10,5
41,8 »	11,0
Die Differenz von 1 Cbc. Seifenlösung entspricht 0,294 Härtegraden.	
43,4 Cbc.	11,5
45,0 »	12,0
Die Differenz von 1 Cbc. Seifenlösung entspricht 0,31 Härtegraden.	

Berechnung. Angenommen, die 100 Cbc. des fraglichen Wassers hätten 29,8 Cbc. Seifenlösung verbraucht, so entspräche die Gesammthärte des Wassers 7,5 deutschen Härtegraden; wären 17,6 Cbc. nothwendig gewesen, so würde dem Wasser eine Härte von $4{,}0 + 6 \cdot 0{,}026 = 4{,}156$ Härtegraden zukommen.

b. Bestimmung der permanenten oder bleibenden Härte. 300 bis 500 Cbc. des Wassers werden in einem Kolben (von etwa doppelter Capacität) eine Stunde im Sieden erhalten, nach dem Abkühlen in einen Maßcylinder gefüllt und das verdampfte Wasser durch destillirtes dem Volumen nach genau ersetzt. Nachdem man das Wasser durch trockenes Fließpapier filtrirt hat, bestimmt man die bleibende Härte wie bei den vorigen Versuchen.

c. Die Bestimmung der temporären oder verschwindenden Härte, welche annähernd den ursprünglich im Wasser gelöst vorhandenen Bicarbonaten der Erdalkalimetalle entspricht, geschicht durch Subtraction der permanenten von der Gesammthärte.

III. Bestimmung der Oxydirbarkeit des Wassers, verursacht durch organische Substanzen nach *Kubel*.

Zur Bestimmung der, durch organische Substanzen bedingten Oxydirbarkeit des Wassers bedient man sich des Kaliumhypermanganates in saurer Lösung.

Man bedarf dazu

1. Eine $^1/_{100}$ Normaloxalsäurelösung (0,63 gr reine, krystallisirte Oxalsäure in 1 Liter Wasser).
2. Eine Chamäleonlösung, welche 0,32 – 0,34 gr käufliches, krystallisirtes Kaliumhypermanganat im Liter enthält und auf die $^1/_{100}$ Normaloxalsäurelösung folgendermaßen gestellt wird.

In einem ca. 300 Cbc. fassenden, weithalsigen Kolben werden 100 Cbc. reines, destillirtes Wasser mit 5 Cbc. verd. Schwefelsäure (1 : 3 Vol.) und mit 10 Cbc. der $^1/_{100}$ Normaloxalsäure gemischt, zum Sieden erhitzt und nun mit der, in einer Stehbürette gefüllten Chamäleonlösung bis zu Beginn einer schwachen Röthung austitrirt. Die verbrauchten Cbc. Chamäleonlösung entsprechen genau 0,0063 gr Oxalsäure und enthalten 0,00316 gr Kaliumhypermanganat = 0,0008 gr zu Oxydationen verwendbaren Sauerstoff.

Bei Ausführung des Versuches wird in ganz der nämlichen Weise wie beim Stellen der Chamäleonlösung vorgegangen. 100 Cbc. Wasser werden mit 5 Cbc. verd. Schwefelsäure gemischt, zum Sieden erhitzt und mit der titrirten Chamäleonlösung bis zur starken Rothfärbung versetzt. Hat die Flüssigkeit 5 Min. lang gekocht, so entfernt man die Flamme, setzt 10 Cbc. der $^1/_{100}$ Normaloxalsäure zu und titrirt die dadurch farblos

gewordene Flüssigkeit mit der Chamäleonlösung zurück, bis sich eben wieder eine schwache Röthung ausbildet.

Berechnung. Nachdem man von der Gesammtmenge der dem Wasser zugesetzten Cbc. Chamäleonlösung diejenige Anzahl Cbc. Chamäleonlösung in Abzug gebracht hat, welche nach obiger Titerstellung von 10 Cbc. der zugesetzten Oxalsäurelösung entfärbt werden, multiplicirt man die Differenz (in Cbc. ausgedrückt) mit $\frac{3,16}{x}$, falls man die Theile des Kaliumhypermanganates, mit $\frac{0,8}{x}$, falls man die Theile des Sauerstoffs erfahren will, welche zur Oxydation der in 100,000 Theilen Wasser enthaltenen organischen Substanzen nothwendig sind; x bezeichnet hier die bei der Titerstellung der Chamäleonlösung für 10 Cbc. der $^1/_{100}$ Normaloxalsäure verbrauchten Cbc. der Chamäleonlösung.

IV. Bestimmung des Ammoniaks nach *Frankland* und *Armstrong*.

Die quantitative Bestimmung des Ammoniaks geschieht auf vergleichend colorimetrischem Wege mittelst des *Neßler*'schen Reagens, indem man eine Salmiaklösung (3,147 gr des bei 100° *C.* getrockneten Salzes in 1 Liter Wasser gelöst) herstellt, von welcher 1 Cbc. 0,001 gr NH_3 entspricht. Beim Gebrauche verdünnt man 50 Cbc. derselben auf 1 Liter (1 Cbc. = 0,00005 gr NH_3) und stellt damit Probemischungen her, indem man 4 gleichweite Reagensgläser mit 100 Cbc. destillirten (durchaus ammoniakfreien) Wassers füllt, in aufsteigender Reihe mit 0,2, 0,5, 1,0 und 2,0 Cbc. der Salmiaklösung beschickt und jedes der Gläser — sowie ein gleiches, mit dem zu prüfenden, von den Erdalkalien befreiten (vergl. S. 116) Wasser ebenso hoch wie die übrigen gefülltes Reagensglas — mit 1 Cbc. *Neßler*'scher Reagenslösung versetzt.

Die Färbungen vergleicht man einige Minuten nach eingetretener Reaction; man stellt zu diesem Zwecke das, mit dem zu prüfenden Wasser gefüllte Glas neben eines der Vergleichsgläser und sieht von oben durch die Flüssigkeitssäulen auf ein untergelegtes Stück weißes Papier. — Man erfährt so zunächst die engeren Grenzen, innerhalb welcher der Ammoniakgehalt des Wassers liegt.

Hat man die Versuche, bei welchen man stets 100 Cbc. ammoniakfreies, destillirtes Wasser, je nach dem Ausfall des ersten Versuches, mit verschiedenen Mengen der Salmiaklösung und danach mit 1 Cbc. *Neßler*'scher Lösung gemischt, einige Male wiederholt, so gelingt es, in einer der Vergleichsflüssigkeiten genau denselben Farbenton wie in der Wasserprobe

herzustellen, sodaß der Ammoniakgehalt beider in diesem Falle der nämliche ist.

Zeigt sich die Färbung in dem Glase, welches 100 Cbc. des zu prüfenden Wassers enthält, schwächer als in dem, welches mit 100 Cbc. reinen, destillirten Wassers und darauf mit 0,1 Cbc. der verdünnten Salmiaklösung (0,05 Milligr. : 1000) beschickt wurde, so läßt sich der Ammoniakgehalt des Wassers quantitativ nicht bestimmen; übertrifft hingegen die Färbung die des, mit 0,2 Cbc. der Salmiaklösung versetzen reinen Wassers, so ist das zu prüfende Wasser durch destillirtes zu verdünnen und weiter zu prüfen.

V. Bestimmung der salpetrigen Säure nach *Trommsdorff.*

Zur quantitativen Bestimmung der salpetrigen Säure dient ebenso wie zu ihrem qualitativen Nachweise eine Jodzinkstärkelösung. Die Methode ist eine vergleichend colorimetrische, ganz entsprechend derjenigen, welche bei der Ammoniakbestimmung in Anwendung kam.

Die Analyse erfordert:

1. Eine Natriumnitritlösung von bekanntem Gehalte (1 Cbc. = 0,01 Milligr. N_2O_3). Diese bereitet man durch Fällen einer conc. Kaliumnitritlösung mit Silbernitrat, Abfiltriren, Auswaschen, Trocknen (zwischen Fließpapier) des Silbernitrits und Zersetzen von 0,406 gr desselben (in heißem destill. Wasser gelöst) durch reines ClNa. Nach dem Erkalten füllt man das Ganze ohne Weiteres mit salpetrigsäurefreiem, destill. Wasser zum Liter auf, und verdünnt nach dem Absetzen nochmals 100 Cbc. der klaren Flüssigkeit zum Liter.

2. Eine Jodzinkstärkelösung, welche folgendermaßen dargestellt wird: In eine siedende Lösung von 20 gr käuflichen, reinen Zinkchlorid auf 100 Cbc. destill. Wassers werden 4 Cbc. mit wenig kaltem Wasser verriebener Stärke gesetzt und unter Ersatz des verdampfenden Wassers solange gekocht, bis die Stärke möglichst gelöst und die Flüssigkeit fast klar geworden ist. Dann verdünnt man mit destill. Wasser, setzt 2 gr reines, trockenes Zinkjodid hinzu, füllt zum Liter auf und filtrirt.

Ausführung. 100 Cbc. des zu prüfenden Wassers werden mit 3 Cbc. der Jodzinkstärkelösung und mit 1 Cbc. verdünnter Schwefelsäure versetzt. Zum Vergleiche dienen 4 Portionen aus je 100 Cbc. reinen Wassers bestehend, denen in aufsteigender Reihe 1, 2, 3 und 4 Cbc. der Nitritlösung (1 Cbc. = 0,01 Milligr. N_2O_3) zugesetzt sind. Die Vergleichsflüssigkeiten entsprechen demnach 0,0001 — 0,0004 Milligr. N_2O_3; innerhalb dieser Grenzen ist die Methode für die N_2O_3-Bestimmung direct überhaupt nur zu verwerthen. — Die Versuche sind bei Abschluß des directen Sonnenlichtes auszuführen.

VI. Approximative Bestimmung der Salpetersäure nach *Marx* und *Trommsdorff*.

Princip. Die *Trommsdorff*'sche Bestimmung der Salpetersäure gründet sich auf die oxydirende und entfärbende Wirkung, welche dieselbe in stark mit conc. Schwefelsäure versetztem Wasser auf Indigcarmin ($C_{16}H_8N_2O_2[SO_3K]_2$) besitzt. — Um einigermaßen annähernde Resultate zu gewinnen, ist es jedoch nothwendig, den Versuch in kürzester Frist zum Abschluß zu bringen.

Zu dieser Bestimmung bedarf man:

1. Einer Lösung von Kaliumnitrat, von der 1 Cbc. = 0,001 gr N_2O_5 (1,872 gr reinen Salpeter in 1 Liter enthaltend).
2. Einer reinen, wässrigen Indigcarminlösung, welche so (bei Anwendung von 25 Cbc. Wasser, 50 Cbc. reiner conc. Schwefelsäure und 1 Cbc. der Kaliumnitratlösung) auf die Salpeterlösung gestellt ist, daß 6 — 8 Cbc. derselben 0,001 gr N_2O_5 entsprechen.

Ausführung. 25 Cbc. des Wassers werden rasch mit 50 Cbc. reiner conc. Schwefelsäure und darauf unter Schütteln und ohne Verzug mit soviel der Indigcarminlösung versetzt, daß die Flüssigkeit dadurch bläulich grün gefärbt bleibt. Bei einem zweiten, sonst genau ebenso angestellten Versuche fügt man die, durch die erste Bestimmung ermittelte Menge der ungefähr erforderlichen Indigcarminlösung auf einmal hinzu und titrirt wieder bis zur Grünfärbung. Man wird das zweite Mal gewöhnlich etwas mehr Indigcarminlösung gebrauchen und corrigirt dadurch einen Fehler, der bei dem Vorversuche durch zu langsames Manipuliren entstanden sein kann. — Ein Wasser, welches in 25 Cbc. 4 Milligr. oder mehr N_2O_5 enthält, muß vor der endgültigen Bestimmung erst entsprechend verdünnt werden.

Berechnung. Würde bei dem Versuche eine Indigcarminlösung in Anwendung gebracht sein, von der 7 Cbc. 0,001 gr N_2O_5 entsprochen hätten, und zu den 25 Cbc. Wasser seien 14,7 Cbc. derselben verbraucht, so enthielten 100,000 Th. Wasser $\frac{4000.14,7}{7} = 8,4$ Th. N_2O_5.

Finden sich, was häufig der Fall sein wird, in einem salpetersäurehaltigen Wasser zugleich organische Substanzen vor, so zerstört man dieselben vorher durch Oxydation mittelst Kaliumhypermanganats und verbindet dann zweckmäßig die Bestimmung der Salpetersäure mit der Bestimmung der Oxydirbarkeit des Wassers. — Enthält das zu prüfende Wasser zugleich salpetrige Säure, so begeht man keinen bedeutenden Fehler, wenn man für jeden gefundenen Theil N_2O_3 0,473 Theile N_2O_5 abzieht *(Kubel* und *Tiemann)*.

Die Bestimmung des Chlors geschieht in 50 Cbc. Wasser mittelst einer $^1/_{10}$ Silberlösung (1 Cbc. entspricht 0.00355 gr Cl); diese bereitet man,

indem man 17,0 gr reinen, geschmolzenen Höllenstein in destillirtem Wasser auflöst, die Lösung auf 1 Liter verdünnt und alsdann gegen eine $^{1}/_{10}$ Chlornatriumlösung (5,85 gr reines, trockenes Steinsalz: 1 Liter Wasser) richtig stellt. Vgl. S. 96.

Die Bestimmung der Schwefelsäure wird gewichtsanalytisch durch Fällen derselben mit $BaCl_2$ und Ansäuren des Wassers mit HCl ausgeführt.

Die Bestimmung des Kohlensäuregehaltes der Luft

(nach *Pettenkofer*).

Die atmosphärische Luft (ein Gemenge von 20,9 — 21 Theilen Sauerstoff und 79 — 79,1 Theilen Stickstoff) enthält in 10,000 Vol. 3,15 — 5,74 Vol. Kohlensäure, im Mittel 4,1 Vol. In schlecht ventilirten Räumen kann (durch die Respiration und Transspiration von Menschen und Thieren, durch verbrennende und verwesende Stoffe etc.) der Kohlensäuregehalt die Norm aber um ein Bedeutendes übersteigen, und obschon die Kohlensäure nicht die alleinige Ursache einer sog. verdorbenen Luft ist, so liefert doch ihre Bestimmung wenigstens einen schätzbaren Anhaltspunkt zur Beurtheilung der Güte einer Luft. Schon eine Luft von 0,1 % CO_2-Gehalt ist für den Athmungsproceß als ungeeignet zu betrachten.

Princip. Die Bestimmung der Luftkohlensäure gründet sich auf die Eigenschaft des Barytwassers, dieselbe vollständig zu absorbiren, indem unlösliches Baryumcarbonat entsteht. Bedient man sich zu dem Versuche eines Barytwassers von bekanntem Gehalte, so läßt sich die, durch die Kohlensäure gefällte Barytmenge durch Zurücktitriren der überstehenden, klaren Flüssigkeit mit $^{1}/_{10}$ Normalschwefelsäure, oder noch besser mit einer Oxalsäurelösung von bekanntem Gehalte leicht berechnen.

Erforderlich sind zu dieser Bestimmung also:

1. Eine Oxalsäurelösung (2.8636 gr reine, krystallisirte Oxalsäure zum Liter gelöst), von der 1 Cbc. 0,0013 gr CO_2 entspricht.
2. Eine Barytlösung, 6 — 7 gr $Ba(OH)_2 + 8$ aq. im Liter enthaltend, welche auf die Oxalsäurelösung in der Weise gestellt wird, daß man ermittelt, wie viele Cbc. der Oxalsäurelösung zur Neutralisation von 50 Cbc. der Barytlösung erforderlich sind.

Ausführung. Eine 4—6 Liter fassende, trockene und durch einen eingeriebenen Glasstopfen fest verschließbare Flasche, deren Rauminhalt genau bekannt ist, wird mittelst eines Blasebalges an Ort und Stelle mit der zu untersuchenden Luft gefüllt, mit 100 Cbc. der Barytlösung beschickt, verschlossen, wiederholt umgeschüttelt und, damit eine vollständige Absorp-

tion der Kohlensäure erfolgt, 1/2 Stunde stehen gelassen. Darauf gießt man die Flüssigkeit durch einen kleinen Trichter rasch in ein kleines Fläschchen, verkorkt gut und läßt den Barytniederschlag sich darin vollständig absetzen. Hat sich die Flüssigkeit geklärt, so nimmt man mittelst einer Pipette 25 Cbc. davon ab und bestimmt nun den Barytgehalt mit der Oxalsäurelösung.

Berechnung. Jeder Cbc. der Oxalsäurelösung, welchen man nach dem Versuche zur Neutralisation der 25 Cbc. Barytwasser weniger braucht als bei der Stellung des Baryttiters, entspricht 0,0013 gr CO_2, und um den Kohlensäuregehalt des zur Bestimmung angewandten Luftvolumens zu erfahren, hat man die sich aus den beiden Titrirungen des Barytwassers ergebene Kohlensäuredifferenz nur noch mit 4 zu multipliciren.

Bei der Berechnung sind aber einige Correcturen vorzunehmen, indem nämlich 1. die zugesetzten 100 Cbc. Barytwasser von dem, durch den Rauminhalt der Flasche gegebenen Luftvolum in Abzug zu bringen sind (z. B. 4000 — 100 = 3900), und 2. das Luftvolum auf 0° und 760 Mm. Barometerstand reducirt werden muß. Bei letzterer Umrechnung verfährt man nach folgender Formel:

$$V_0 = \frac{V \cdot 273\ B}{(273 + t)\ 760}, \text{ wo}$$

V_0 = Volum des Gases bei 0° *C.* und 760 Mm. Barometerstand,
V = abgelesenem Volum des Gases,
B = beobachtetem Barometerstand,
t = beobachteter Temperatur.



Erklärung der Spectraltafel.

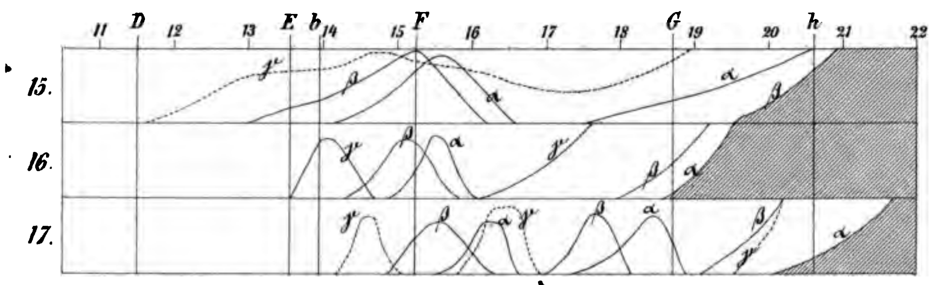
1. **Pikrokarmin** in wässriger Lösung, zum Vergleich mit dem Oxyhämoglobin.
2. **Oxyhämoglobin.**
3. Oxyhämoglobin durch $S(NH_4)_2$ reducirt **(Reducirtes Hämoglobin)**; der Streifen zwischen *D* und *E* ist allein charakteristisch, der blasse Streifen zwischen *C* und *D* verdankt einer specifischen Wirkung des Schwefels seinen Ursprung (Sulfohämoglobinstreifen).
4. **Hämatin** in Salzsäure-haltigem Alkohol.
5. **Hämatin** in alkoholischer Natronlauge.
6. **Hämatoporphyrin** in Schwefelsäure-haltigem Alkohol.
7. **Hämatoporphyrin** in ammoniakalisirter, alkoholischer Lösung.
8. **Methämoglobin** in Ammoniakflüssigkeit; die beiden Streifen hinter *D* entsprechen den beiden Bändern des Oxyhämoglobins, welchen sich hier noch ein schwacher Streifen vor *D*, der in den ersten Oxyhämoglobinstreifen allmälig übergeht, hin zugesellt.
9. u. 10. ***Gmelin's* Gallenfarbstoffprobe.** 9 entspricht dem Punkte, wo der violette (ausgezogener Streifen) oder purpurrothe (punktirt gehaltene Bänder) Farbenton erreicht ist, 10 einem noch späteren Stadium der Reaction.
11. ***Pettenkofer's* Gallensäurereaction.** Die einzelnen Bänder treten beim Ablauf der Reaction in der Reihenfolge auf, wie sie hier numerirt sind. Band III und Band IV sind identisch, d. h. Band IV ist das, in einem späteren Stadium nach rechts gewanderte Band III; es tritt dasselbe erst bei einer Schichtendicke scharf hervor, bei welcher das violette Ende des Spectrums von *D* ab total dunkel geworden ist.
12. **Hydrobilirubin** in salzsäurehaltigem Alkohol.
13. **Zinkverbindung des Hydrobilirubins** in ammoniakalischer Lösung.
14. Chloroformauszug der **Indican-Reaction.** Ist die Färbung des Chloroforms eine violette, so ist das Band vor *F* das stärkere, das Band vor *D* ist dann bisweilen nur äußerst schwach angedeutet; ist dagegen die Chloroformfärbung eine rein blaue, so fehlt das Band vor *F* ganz, und der Streifen vor *D* ist sehr scharf markirt.
15, 16 u. 17 stellen (als Copieen nach *Kühne*) die Spectren der **Chromophane** dar. Die Bänder auf 15 gehören dem Rhodophan, die auf 16 dem Xanthophan und die auf 17 dem Chlorophan an. Mit α ist jedesmal die Lage der Bänder bezeichnet, welche die Farbstoffe in Aether, mit β, welche sie in Oel und γ, welche sie in Schwefelkohlenstoff gelöst aufweisen.

Spectren.

6 7 B 8 C 9 D 10 11 12 E 13 b 14 F 15 16 17 18 19 G

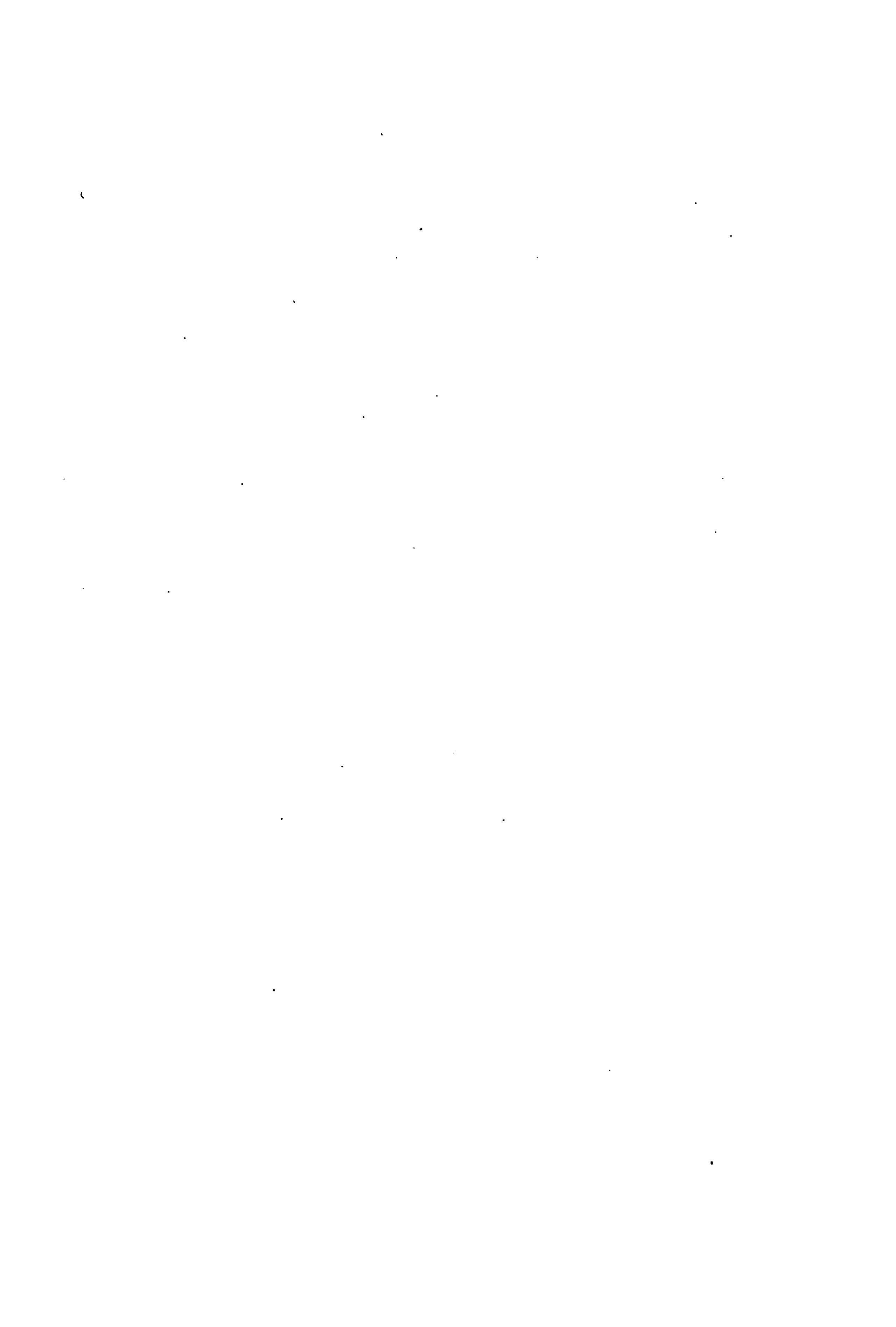
1. 2. 3. 4. 5. 6. 7. 8. 9. 10. 11. 12. 13 14.

IV III I II



Lith. Anst. v. F. Wirtz, Darmstadt.   Krukenb

Carl Winter's Universitätsbuchhandlung, Heidelberg.



In ***Carl Winter's*** *Univerſitätsbuchhandlung* in **Heidelberg** ſind vom gleichen Verfaſſer ferner erſchienen:

Vergleichend-phyſiologiſche Studien.

Experimentelle Unterſuchungen.

Erſte Reihe in fünf Abtheiluugen.

Mit 15 Holzſchnitten und 12 Tafeln.

gr. 8⁰. broſch. ℳ 25. —.

Inhalt: Erſte Abtheilung. Mit vier Holzſchnitten und zwei Tafeln. ℳ 6. — Der Mechanismus des Chromatophorenſpieles. — Ueber den Verdauungsmodus der Actinien. — Weitere Studien über die Verdauungsvorgänge bei Wirbelloſen. — Vergleichend-toxicologiſche Unterſuchungen als experimentelle Grundlage für eine Nerven- und Muskelphyſiologie der Evertebraten. — Die Curarewirkung an den Raupen von Sphinx Euphorbiae. — Bedenken gegen einige aus neueren Unterſuchungen über den Gaswechſel bei Fiſchen und bei Wirbelloſen gezogene Schlußfolgerungen.

Zweite Abtheilung. Mit zwei Tafeln. ℳ 4. — Ueber Unterſchiede der chemiſchen Beſtandtheile von Organen ähnlicher Function bei Vertretern verſchiedener Thierclaſſen. — Entwickeln die Spongien Ozon? — Ueber Reſerveſtoffe. — Ueber thieriſche Farbſtoffe und deren phyſiologiſche Bedeutung. — Ueber die Vertheilung des Waſſers, der organiſchen und unorganiſchen Verbindungen im Körper wirbelloſer Thiere.

Dritte Abtheilung. Mit zehn Holzſchnitten und einer Tafel. ℳ 6. — Der Schlag der Schwingplättchen bei Beroë ovatus. — Ueber die Mechanik des Farbenwechſels bei Chamæleon vulgaris, *Cuv.* — Vergleichend-phyſiologiſche Beiträge zur Kenntniß der Reſpirationsvorgänge bei wirbelloſen Thieren. — Ueber die Curare- und Strychninwirkung an Turris digitalis, Aequorea Forskalea und Carmarina hastata. — Bemerkungen zu der *Eimer*'ſchen Anſicht über den Ortswechſel der Rippenquallen. — Der Herzſchlag bei den Salpen. — Die pendelartigen Bewegungen des Fußes von Carinaria mediterranea. — Ueber das Verhältniß der Leberpigmente zu den Blutfarbſtoffen bei den Wirbelloſen.

Vierte Abtheilung. Mit vier Tafeln. ℳ 5. — Beiträge zur Anatomie und Phyſiologie von Luvarus imperialis *Raf.* — Einleitung. — I. Zur Anatomie und Hiſtologie. Von Graf *Béla Haller.* — II. Das Auge. Von Dr. *E. Berger.* — III. Phyſiologiſch-chemiſche Unterſuchungen. Von *C. Fr. W. Krukenberg.*

Fünfte Abtheilung. Mit einem Holzſchnitt und drei Tafeln. ℳ 4. — Zur Kenntniß der organiſchen Beſtandtheile der thieriſchen Gerüſtſubſtanzen. Erſte Mittheilung. — Das Antheagrün. — Ueber einen blauen Farbſtoff, welcher ſich auf feucht gehaltenem Fibrin bildete. — Weitere Beiträge zum Verſtändniß und zur Geſchichte der Blutfarbſtoffe bei den wirbelloſen Thieren. — Nachträge zu meinen vergleichend-phyſiologiſchen Unterſuchungen über die Verdauungsvorgänge. — Die Farbſtoffe der Federn. Erſte Mittheilung.

Zweite Reihe.

Inhalt: Erſte Abtheilung. Mit vier Holzſchnitten. ℳ 6. — Der phyſiologiſche Vergleich. — Zur Kenntniß der organiſchen Beſtandtheile der thieriſchen Gerüſtſubſtanzen. Zweite Mittheilung. — Beiträge zu einer Nervenphyſiologie der Echinodermen. — Zur vergleichenden Phyſiologie der Lymphe, der Hydro- und Hämolymphe. — Zur Kritik der Schriften über eine ſog. intracellulare Verdauung bei Coelenteraten. — Weitere Unterſuchungen zur vergleichenden Muskelchemie. — Totaler Albinismus bei Cucumaria Planci. — Die Farbſtoffe der Federn. Zweite Mittheilung. — Ueber den Einfluß der Kohlensäure auf die Muskeln der Actinien und Medusen. —

Zweite Abtheilung. Mit drei Holzſchnitten und drei Tafeln. ℳ 5. —. Die Farbſtoffe der Federn. Dritte Mittheilung. — Die Hautfarbſtoffe der Amphibien. Erſte Mittheilung. — Die Farbſtoffe in der Reptilienhaut — Die Pigmente der Fiſchhaut. — Rechtfertigung meiner Einwände gegen *Bilzio's* vermeintliche Glykogennachweiſe bei wirbelloſen Thieren. — Ueber das Helicorubin und die Leberpigmente von Helix pomatia. — Ueber das Bonelleïn und ſeine Derivate. — Unterſuchungen der Fleiſchextracte von Schlangen und Crocodilen. —

Dritte Abtheilung. Mit einem Holzſchnitt und neun Tafeln. ℳ 7. —. Die Pigmente, ihre Eigenſchaften, ihre Geneſe und ihre Metamorphoſen bei den wirbelloſen Thieren. Erſte Mittheilung. — Ueber die farbigen Zerſetzungsproducte des Chlorochromins, des grünen Pigmentes in den Eiern von Siphonostoma diplochaïtas Otto. — Ueber die Floridine. — Ueber die melanotiſchen Verfärbungen der Uranidine. — Ueber das Cyaneïn und das Aſterocyanin. — Beiträge zur Kenntniß der Actinienfarbſtoffe. — Ueber die Farbſtoffe von Comatula mediterranea Lam. (Antedon rosaceus Frém.) — Zur Kenntniß der Verbreitung der Lipochrome im Thierreiche. — Die Lipochrome der Spongien. — Bemerkungen zu einigen neueren Aufſätzen vergleichend-phyſiologiſchen Inhalts. — Die Farbſtoffe der Federn. Vierte Mittheilung. — Die Pigmente der Fiſchhaut. Zweite Mittheilung. —

Vergleichend-phyſiologiſche Vorträge.

I. **Die Bedeutung der vergleichenden Methode für die Biologie.** gr. 8⁰. broſch. ℳ 1. 20.

II. **Grundzüge einer vergleichenden Phyſiologie der Verdauung.** gr. 8⁰. broſch. ℳ 1. 60.

☞ Dieſe Vorträge werden die Hauptgrundzüge einer vergleichenden Phyſiologie in den einzelnen für die geſammte Biologie wichtigeren Abſchnitten gemeinverſtändlich behandeln. In den Anmerkungen wird die Literatur möglichſt vollſtändig angegeben werden, ſo daß der Biologe einerſeits eine Anſchauung von den Reſultaten und Tendenzen der vergleichenden Phyſiologie erhält, und der Fachmann anderſeits zugleich die Mittel, ſich über den Stand der Kenntniſſe in einem Specialfach in kürzeſter Friſt informiren zu können.

Die weiteren Hefte werden enthalten: **Die Grundzüge einer vergleichenden Phyſiologie der Nerven und Muskeln, der Circulations- und Reſpirationsvorgänge, der Bewegungserſcheinungen** u. ſ. w.

Jedes Heft iſt einzeln käuflich. Mit dem letzten Heft wird ein Geſammttitel und Inhaltsververzeichniß geliefert.

Ferner im Verlag der **Stahel**'ſchen *Univerſitätsbuchhandlung* in **Würzburg:**

Die Farbſtoffe der Vogeleierſchalen.

gr. 8⁰. broſch. ℳ 1. 20.

Ueber die Hyaline.

gr. 8⁰. broſch.

In ***Carl Winter's*** *Univerſitätsbuchhandlung* in **Heidelberg** iſt erſchienen:

Lehrbuch
der
vergleichenden Anatomie.

Von

Dr. A. Nuhn,

Profeſſor an der Univerſität zu Heidelberg.

I. Theil: *Vegetative Organe und Apparate des Thierkörpers.*
II. Theil: *Animale Organe und Apparate des Thierkörpers.*

Mit 636 Holzſchnitten.

Lex.-8. broſch. ℳ 28. –. In Lwd. geb. ℳ 29. 20.

C. F. Winter'ſche Buchdruckerei.



